

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

2004

HELENA MALINOVSKÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta textilní

Obor 31 – 12 – 8

Technologie textilu a oděvnictví

Zaměření: Textilní materiálové inženýrství

Katedra textilních materiálů

**STUDIUM POVRCHU UHLÍKOVÝCH KOMPOZITŮ
PRO BIOAPLIKACE**

**STUDY OF CARBON-CARBON COMPOSITE
SURFACE FOR A BIOAPPLICATION**

Helena Malinovská

KTM – 408

Vedoucí diplomové práce:	Ing. Jan Grégr
Konzultant:	Ing. Vladimír Kovačič
	Ing. Věra Soukupová
	Mgr. Irena Horská

Rozsah práce:

Počet stran textu: 78

Počet obrázků: 41

Počet tabulek: 27

Počet příloh: 4

V Liberci dne: 28.12.2003

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá studiem povrchu uhlíkových kompozitů určených pro bioaplikace. V experimentu byly použity tři skupiny kompozitů uhlík-uhlík, jedna skupina kompozitů tvořená keramickými vlákny a polysiloxanovou pryskyřicí a biologický materiál (kost). Byla studována smáčivost povrchu materiálů modelovými kapalinami, kterými byly destilovaná voda, glycerin, formamid a etylenglykol. Získané hodnoty úhlů smáčení byly použity pro určení kritické povrchové energie dle Zismana, Girifalca a Gooda, složek povrchové energie dle Kaelbleho, Wua a Neumanna. Proměřena byla též drsnost. Porovnání charakteristik kompozitních a biologických materiálů (povrchu, smáčivosti) vedlo k diskuzi o vhodnosti použití studovaných kompozitních materiálů v bioaplikacích.

ANNOTATION

This diploma thesis concerns on study of carbon-carbon composite surface designated for a bio-application. In the experiment were used three groups of carbon-carbon composites, one group of composites made of ceramic fibers and polysiloxan resin, and biological material (a bone). Surface wettability of composite materials was studied by using model liquids. Liquids used in experimentation were: distilled water, glycerine, formamide and ethylene glycol. Acquired values of contact angles were used for determination of critical surface energy by Zisman, Girifalco and Good. Values of surface energy components by Kaelble, Wu and Neumann. Roughness of composite materials was also measured. Comparing of characteristics composite and biological materials (surface, wettability) lead to discussion about applicability of examined composite materials in bioapplications.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně
s použitím uvedené literatury.

V Liberci dne 28.12.2003

.....

Helena Malinovská

Ráda bych na tomto místě poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Grégrovi a Mgr. Ireně Horské za cenné rady a připomínky, které mi poskytli při zpracování diplomové práce, Ing. Janě Grabmüllerové, Ing. Vladimírovi Kovačičovi, Ing. Věře Soukupové za pomoc při realizaci experimentů a v neposlední řadě rodině za veškerou podporu během celého studia.

POUŽITÉ VELIČINY

W_S	$[Nm^{-1}]$	povrchová energie pevné fáze
W_{SL}	$[Nm^{-1}]$	povrchová energie na rozhraní pevné a kapalné fáze
W_A	$[Nm^{-1}]$	adhezní práce
γ_L	$[Nm^{-1}]$	povrchové napětí kapalné fáze
l	$[m]$	délka
W	$[Nm^{-1}]$	povrchová energie
Θ	$[^\circ]$	kontaktní úhel
γ_{SL}	$[Nm^{-1}]$	povrchové napětí na rozhraní pevné a kapalné fáze
γ_{SV}	$[Nm^{-1}]$	povrchové napětí na rozhraní pevné a plynné fáze
γ_{LV}	$[Nm^{-1}]$	povrchové napětí na rozhraní kapalné plynné fáze
π_e	$[Pa]$	roztírací tlak
γ_S	$[Nm^{-1}]$	povrchové napětí pevné fáze
F	$[N]$	síla
L	$[m]$	obvodová smáčecí délka
γ_C	$[Nm^{-1}]$	kritické povrchové napětí (energie)
α_L	$[Nm^{-1}]$	mocninný kořen disperzní a polární složky γ_{LV}
α_S	$[Nm^{-1}]$	mocninný kořen disperzní a polární složky γ_{SV}
β	$[m^4 \text{ mJ}^{-2}]$	univerzální konstanta
β_L	$[Nm^{-1}]$	mocninný kořen disperzní a polární složky γ_{LV}
β_S	$[Nm^{-1}]$	mocninný kořen disperzní a polární složky γ_{SV}
γ^{AB}	$[Nm^{-1}]$	acidobazická složka povrchové energie
γ^d	$[Nm^{-1}]$	disperzní složka povrchového napětí
γ^p	$[Nm^{-1}]$	polární složka povrchového napětí
γ_s^+	$[Nm^{-1}]$	zásaditá složka povrchové energie pevné látky
γ_s^-	$[Nm^{-1}]$	kyselá složka povrchové energie pevné látky
γ_L^+	$[Nm^{-1}]$	zásaditá složka povrchové energie kapalné fáze
γ_L^-	$[Nm^{-1}]$	kyselá složka povrchové energie kapalné fáze
ρ	$[kg \text{ m}^{-3}]$	měrná hmotnost
η	$[Pa \text{ s}]$	viskozita

R_a	[μm]	drsnost povrchu
R_z	[μm]	střední hloubka drsnosti
R_{max}	[μm]	maximální jednotlivá hloubka drsnosti

POUŽITÉ SYMBOLY

REM	rastrovací elektronový mikroskop
OA	obrazová analýza
s	směrodatná odchylka
IS	interval spolehlivosti
kompozit C/C kompozit uhlík-uhlík	

1 ÚVOD.....	10
2 TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1 BIOMATERIÁLY	11
2.1.1 Rozdělení biomateriálů.....	12
2.2 BOKOMPATIBILITA	14
2.3 BIOFUNKČNOST	14
2.3.1 Důvody aplikace biomateriálů.....	14
2.3.2 Funkční požadavky na biomateriály.....	15
2.4 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY	18
2.4.1 Kompozitní materiály uhlík–uhlík	18
2.4.1.1 Přehled technologií výroby C-C kompozitů.....	19
2.4.1.2 Uhlíková vlákna a uhlíková matrice	20
2.4.1.3 Vlastnosti C-C kompozitních materiálů.....	21
2.4.1.4 Použití C-C kompozitů	21
2.5 ADHEZE	22
2.5.1 Povrchové napětí.....	22
2.6 SMÁČIVOST	23
2.6.1 Rovnovážný stav	24
2.6.1.1 Vliv drsnosti na smáčivost pevné látky.....	25
2.7 METODY MĚŘENÍ KONTAKTNÍHO ÚHLU	27
2.7.1 Statické měření kontaktního úhlu	27
2.7.2 Dynamické měření kontaktního úhlu	28
2.8 METODY URČENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE	28
2.8.1 Určení povrchové energie dle Zismanna.....	28
2.8.2 Určení povrchové energie dle Neumanna	30
2.8.3 Určení povrchové energie dle Kaelbleho a kol.	31
2.8.4 Určení povrchové energie dle van Osse a kol.	32
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
3.1 STUDOVANÉ MATERIÁLY	34
3.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	35
3.2.1 REM Vega	35
3.2.3 Tenzometr KRÜSS K12.....	37
3.2.3.1 Měření obvodové smáčecí délky (Wetted length).....	38
3.2.3.2 Měření kontaktního úhlu (Contact angle measuring).....	38
3.2.4 Obrazový analyzátor LUCIA G.....	39
3.2.4.1 Měření kontaktního úhlu.....	40
3.2.5 Hommel Tester T500	41
4 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE	43

4.1 VZHLED POVRCHU STUDOVANÝCH MATERIÁLŮ	43
4.2 KONTAKTNÍ ÚHEL ZE ZAŘÍZENÍ KRÜSS K12	48
4.3 KONTAKTNÍ ÚHEL Z OA LUCIA G	51
4.4 MĚŘENÍ DRSNOSTI.....	54
4.5 URČENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE	56
4.5.1 Zismanova metoda.....	57
4.5.2 Girifalcova a Goodova metoda	58
4.5.3 Neumannova metoda	59
4.5.4 Wuova metoda	61
4.5.5 Kaelbleho metoda.....	62
4.6 POROVNÁNÍ SMÁČIVOSTI KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ A UHLÍKOVÝCH VLÁKEN	66
4.7 DISKUSE MOŽNOSTÍ CHEMICKÝCH INTERAKCÍ NA POVRCHU BIOKOMPOZITŮ	67
5 ZÁVĚR.....	74
6 SEZNAM LITERATURY	76
7. SEZNAM PŘÍLOH	78

1 ÚVOD

Materiálové inženýrství patří mezi obory, které se jeví jako rozhodující pro další rozvoj výrobních technologií. Nové materiály jako jsou kompozity, technické textilie, keramické materiály, biomateriály vyžadují nejen odpovídající výrobní technologie, ale také důkladnou analýzu vlastností s ohledem na účel použití a požadované charakteristiky.

Biomateriály jsou materiály přírodního nebo syntetického původu, které se užívají na podporu nebo nahrazení funkcí živých tkání lidského těla. Biomateriály se používají již od starověku. Na egyptských mumiích se našly umělé oči, uši, zuby a nosy. Číňané a Indové užívaly vosky, pryskyřice a tkáně na rekonstrukci chybějících nebo poškozených částí těla. Vylepšení syntetických materiálů, chirurgických technik a metod sterilizace umožnilo využití biomateriálů v mnoha směrech. Lékařská praxe nyní zahrnuje velké množství zařízení a implantátů. Biomateriály ve formě implantátů jsou široce užívány k nahrazení anebo obnovení degenerovaných tkání nebo orgánů, napomáhají uzdravení, vylepšují funkce, spravují abnormality a zlepšují kvalitu života pacientů. V počátcích se používaly všechny přírodní materiály jako dřevo, pryskyřice, guma, tkáně živých organismů a přetvořené materiály jako železo, zlato, zinek a sklo jako biomateriály metodou pokus-omyl. Odpovědi hostitelských organismů na tyto materiály byly diametrálně odlišné. Za určitých podmínek (v závislosti na hostitelské tkáni a chirurgické proceduře) byly organismem přijaty, ale v jiné situaci byly odmítnuty.

Tato diplomová práce je zaměřena na studium povrchu uhlíkových kompozitů určených pro bioaplikace. Je studován povrch kompozitních materiálů z hlediska jeho smáčivosti a drsnosti, jakožto důležitých vlastností povrchu. Smáčivost ovlivňuje prvotní dění, které nastává po implantaci biomateriálů do fyziologických tekutin, drsnost potom adhezi buněk.

V teoretické části jsou objasněny základní pojmy týkající se biomateriálů, dále kompozitních materiálů – zvláště kompozitů uhlík-uhlík, které mohou být jako biomateriály použity a adheze a smáčivosti.

Experimentální část se zabývá vlastním měřením smáčivosti (úhlu smáčení určeném statickou a dynamickou metodou) a drsnosti. Získané hodnoty, jejich statistické vyhodnocení a výpočty povrchových energií s použitím různých metod jsou obsaženy ve výsledcích a diskusi.

Závěr obsahuje návrhy pro další práce a posouzení vhodnosti použití studovaných kompozitních materiálů v bioaplikacích.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Biomateriály

Biomateriály jsou neživé materiály přírodního nebo umělého (syntetického původu), které jsou užívány přímo, doplňkově anebo zcela nahrazují funkci živých tkání lidského těla. Za posledních 30 let byl učiněn značný pokrok v pochopení interakcí mezi tkáněmi a materiálem. Byl potvrzen rozdíl mezi živými a neživými materiály, a to vedlo k vytvoření termínů biomateriál a biokompatibilní k označení souhrnných biologických vlastností těchto materiálů. Jako biomateriály jsou označovány materiály, které jsou biokompatibilní, přičemž biokompatibilní značí schopnost materiálu sloužit ve specifických aplikacích při vhodné odpovědi hostitele. Jednoduše lze říci, že se jedná o kompatibilitu nebo o harmonii biomateriálu s živým systémem. Wintermantel a Mayer tuto definici rozšířili a rozlišili povrchovou a strukturální kompatibilitu implantátů. Povrchová kompatibilita znamená chemickou, biologickou a fyzikální vhodnost povrchu implantátu pro hostitelovi tkáň. Strukturální kompatibilita je optimální adaptace na mechanické reakce hostitelových tkání a odkazuje se na mechanické vlastnosti implantovaného materiálu. Optimální interakce je dosaženo, jestliže oba povrchy a strukturální kompatibility si vyhovují [1].

Dalším termínem je bioaktivní materiál, což je materiál určený pro indukování specifické biologické aktivity.

Implantáty jsou medicínské přípravky konstruované z jednoho nebo více biomateriálů, které jsou záměrně umístěny do těla buď zcela anebo částečně pod povrch kůže. Jsou zpravidla klasifikované v souladu s reakcí, kterou vyvolávají uvnitř organismu:

- Biotolerantní implantáty jsou po implantaci do živého systému obaleny vrstvou chrupavkovitých tkání, které tvoří přechod mezi kostí a inertním materiálem.
- Bioinertní implantáty jsou charakterizované přímým kontaktem mezi implantátem a okolními kostními tkáněmi. Charakteristické pro tyto materiály je, že vytvářejí na svém povrchu stabilní oxidační vrstvu.
- Bioaktivní implantáty jsou charakterizované tvorbou přímé chemické vazby mezi implantátem a kostními tkáněmi [2].

2.1.1 Rozdělení biomateriálů

Biomateriály mohou být rozděleny z hlediska chemického složení do následujících skupin:

- a) kovy
- b) keramika a bioaktivní skla
- c) polymery
- d) kompozity (vyrobené z různých kombinací a), b), c)).

Kovy jsou známé svou vysokou pevností, tažností a odolností vůči opotřebení. Nedostatkem mnoha kovů je nízká biokompatibilita, koroze, příliš vysoká tuhost oproti tkáním, vysoká hustota a uvolňování kovových iontů, které může být příčinou alergických reakcí tkání.

Keramika je používána pro dobrou biokompatibilitu, odolnost vůči korozi a vysokou odolnost v tlaku. Nevýhody keramiky spočívají v křehkosti, nízké lomové pevnosti, obtížné zpracovatelnosti, nízké mechanické spolehlivosti, nedostatku pružnosti a vysoké hustotě.

Polymery jsou dostupné v rozsáhlé variantě kompozit, vlastností a tvarů (pevné látky, vlákna, látky, fólie a gely) a mohou být snadno zpracovány do různých tvarů a struktur. Mají sklon k určité flexibilitě a křehkosti pro vyhovění mechanickým požadavkům určitých aplikací (například jako implantáty v ortopedii). Kromě toho mohou absorbovat kapaliny a bobtnat, vyluhovat nežádoucí produkty (například monomery, antioxidanty), v závislosti na aplikaci a použití. Sterilizační proces (sterilizační aparát, etylenoxid a ozáření ^{60}Co) může navíc ovlivnit vlastnosti polymeru.

Kompozity poskytují alternativní volbu k překonání nedostatků homogenních materiálů. Více o nich bude pojednáno v kapitole 2.4. Na tomto místě budou zmíněny pouze tzv. živé/neživé kompozity, kteří mnozí pokládají za ideální implantáty. Kompozitní materiál vyrobený z neživé matrice a vyztužující fáze je nazýván neživý/neživý kompozit. Tyto kompozity jsou podobné polymerním kompozitům a jsou dále děleny na neresorpční, částečně resorpční a plně resorpční. Kompozitní materiál obsahující živé a neživé materiály je nazýván živý/neživý kompozit. Současným trendem ve vývoji biomateriálů je vytvářet funkční náhrady tkání kombinováním biologicky aktivních buněk a vhodných materiálů. Jestliže mohou být použity pacientovy vlastní buňky, jsou živé/neživé kompozity snadno biokompatibilní a bývají dobře přijaty hostitelovými tkáněmi [1]. Živé/neživé kompozity jsou ve svém ranném stádiu vývoje, první pokusy byly zahájeny v 80. letech a první klinická data byla publikována v roce 1992. Výsledky dosažené při snižování trombogenicity naznačují, že se jedná o perspektivní metodu [3].

Následující tabulka uvádí přehled faktorů ovlivňující výběr materiálu pro užití v biomedicíně aplikaci.

<div>Faktory</div> <div>Popis</div>	Chemické / biologické charakteristiky	Fyzikální charakteristiky	Mechanické / strukturální charakteristiky
1. úroveň materiálových vlastností	Chemické složení	Hustota	Elastický modul Poissonův poměr Mez kluzu Pevnost v tahu Pevnost v tlaku
2. úroveň materiálových vlastností	Adheze	Topologie povrchu (struktura a drsnost)	Tvrdost Smykový modul Pevnost ve smyku Ohybový modul Pevnost v ohybu
Specifické funkční požadavky (podle aplikace)	Biofunkčnost Bioinertnost Bioaktivita Biostabilita Biodegradace	Tvar Geometrie Koeficient tepelné roztážnosti Elektrická vodivost Barva Index lomu Neprůhlednost nebo průsvitnost	Lomová pevnost Únavová pevnost Odpor proti tečení Odpor proti tření a opotřebování Adhezní pevnost Pevnost v rázu Pevnost v tlaku Stálost v otěru
Zpracování a výroba	Reprodukovatelnost, kvalita, balení, sekundární zpracování		
Charakteristiky hostitele	Tkáň, orgán, věk, pohlaví, rasa, zdravotní stav, aktivita, systémová reakce		
Lékařský/chirurgický postup, perioda aplikace/užívání			
Náklady			

Tabulka 1: Faktory ovlivňující volbu materiálu pro biomedicínské aplikace

2.2 Biokompatibilita

Pod pojmem biokompatibilita nebo-li biologická snášenlivost se rozumí schopnost materiálu být při specifické aplikaci snášený živým systémem, přičemž musí dojít ke vhodné reakci příjemce. V závislosti na vzájemné kompatibilitě dochází v důsledku vzájemného kontaktu biomateriálu a živého systému k rozdílným reakcím. Živý systém vždy rozpozná přítomnost cizí látky a v souladu s ochrannými reakcemi, které jsou řízeny imunitním systémem se snaží její přítomnost eliminovat. Odlišná reakce na přítomnost cizího tělesa nastává v situaci, kdy cizí těleso představuje inertní systém a dochází jen k jeho obalování chrupavčitými tkáněmi, a tím k maximální možné toleranci reakce, při které dochází k přenosu hmoty mezi biomateriálem a biosystémem. V druhém případě může dojít k tomu, že živý organismus použije látky uvolněné z implantátu a ty potom slouží jako stavební součásti biosystému bez toho, že by biosystém negativním způsobem ovlivnily.

Pro biokompatibilitu jsou velmi důležité povrchové vlastnosti materiálů. Je zřejmé, že prvotní povrchové dění, které nastává při implantaci biomateriálů do fyziologických tekutin, určuje následné odezvy. Toto zahrnuje smáčivost fyziologickými kapalinami následované adsorpcí bílkovin a buněk na povrch biomateriálu. Povrchové parametry související s chemií povrchu, jeho topografií a termodynamikou jsou tudíž velmi významné fenomény, jelikož určují, jak bílkoviny adherují na povrch implantovaného materiálu.

2.3 Biofunkčnost

2.3.1 Důvody aplikace biomateriálů

Je poměrně obtížné jednoznačně klasifikovat důvody pro použití biomateriálů, jelikož jednotlivé případy mají vlastní specifikace, které se významně liší. I přesto existují v současnosti určité skupiny onemocnění, kdy je indikované použití biomateriálů:

- a) Závažné vrozené vady vedoucí k funkční nedostatečnosti. Například defekt v srdečním svalu novorozence (otvor mezi komorami) vede celkem jasně k problémům spojeným s cirkulací krve.
- b) Vývojové defekty s funkčními následky. Jedná se především o abnormality růstu a vývoje těla, vázané především na skelet (kostru), jako je např. abnormální zakřivení páteře nebo nedostatečný růst (prodlužování) kostí apod..

- c) Choroby vedoucí k nevratným změnám v tkáních. Toto je pravděpodobně nejfrekventovanější případ zahrnující mnohé choroby. Destruktivní změny kostí a chrupavkových tkání v důsledku degenerativních a zápalných procesů vedou k deformacím a disfunkčnosti kloubů.
- d) Artróza tkání nebo jejich postupná ztráta. Příkladem může být ztráta kostních tkání v důsledku extrakce zubu.
- e) Tumory vyžadující chirurgické odstranění. Po odstranění tkání je v některých případech nutná rekonstrukce dané oblasti (např. po ablaci prsu) nebo náhrada odstraněných kostních tkání.
- f) Poranění tkání vyžadující dočasnou podporu v průběhu procesu léčení. Vhodným příkladem jsou komplikované kostní zlomeniny, které mohou být dočasně stabilizovány implantáty.
- g) Požadavek vytvoření abnormální situací. Zpravidla se jedná o kontrolu fertility.
- h) Požadavek dodání farmaceutek kontrolovaným způsobem.
- i) Psychologické problémy, kosmetické a estetické důvody. V tomto případě mohou být materiály implantované nebo dodané injekčním způsobem, a to za účelem vytvoření požadovaných kontur.

2.3.2 Funkční požadavky na biomateriály

Biomateriály musí vedle požadované biokompatibility splňovat i řadu funkčních požadavků. Jedná se zpravidla o komplex vlastností, který může zahrnovat následující schopnosti:

- **Přenos zatížení a rozložení napětí.** Napěťová pole v organismu jsou velmi komplexní, protože svalovina je uchycena v mnoha bodech, kterými je přenášeno silové zatížení. Struktura kostí je velmi závislá na napětí a mění se v průběhu života. Implantáty tuto možnost nemají a rozhodující jsou mechanické vlastnosti (tahové, tlakové a smykové napětí). Vzhledem k tomu, že implantáty jsou zpravidla konstruované pro několikaletou funkci, je nutné brát v úvahu i tzv. dynamické charakteristiky (únavová životnost, creepová odolnost, rázová pevnost a lomová houževnatost). V následujících dvou tabulkách jsou uvedeny mechanické vlastnosti typických kovových a keramických a dále polymerních biomateriálů. Pro možnost srovnání je třeba dodat, že pevnost dlouhé kosti v podélné směru se pohybuje mezi 100 – 200 MPa, což představuje 1 – 2 tuny.

	Materiál	Modul pevnosti v tahu [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]
Kovové slitiny	Čistá ocel	190	586
	Co-Cr slitiny	210	1085
	Ti-slitiny	116	965
	Amalgam	30	58
Keramika	Aluminium	380	300
	Zirkonium	220	820
	Biosklo	35	42
	Hydroxyapatit	95	50

Tabulka 2: Mechanické vlastnosti typických kovových a keramických biomateriálů

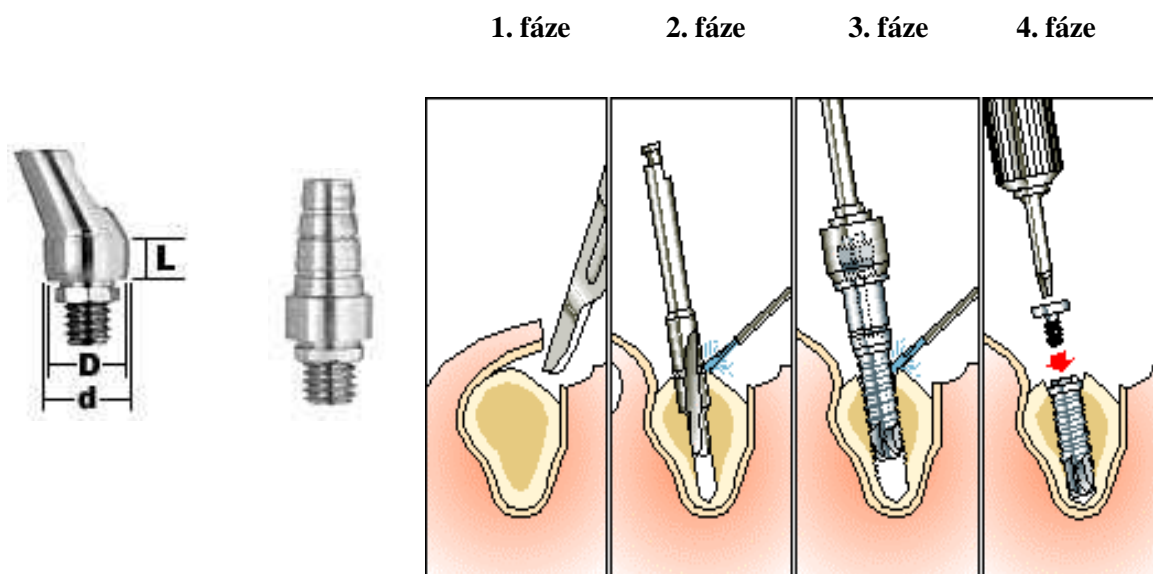
Materiál	Modul pevnosti v tahu [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]
Polyetylén	0,88	35
Polyuretan	0,02	35
Polytetrafluoretylen	0,5	27,5
Polyacetal	2,1	67
Polyetylén tereftalát	2,85	61
Polyéteréterketon	8,3	139
Silikonová pryž	0,008	7,6
Polysulfon	2,65	75

Tabulka 3: Mechanické vlastnosti typických polymerních biomateriálů

- **Pohyblivost.** Při náhradách kloubů a náhradách šlachového aparátu je požadované velmi nízké tření a dobrá pohyblivost.
- **Kontrola toku krve.** Pohyb krve v kardiovaskulárním systému je relativně jednoduchý, jsou vyráběná zařízení, která pumpují krev (umělé srdce), vedou krev (artérie – tepny a vény – žíly), a která řídí tok krve (chlopně).
- **Kontrola toku tekutin**
- **Zaplnění prostoru**
- **Generace a aplikace elektrických stimulů.** Příkladem je kardiostimulátor.

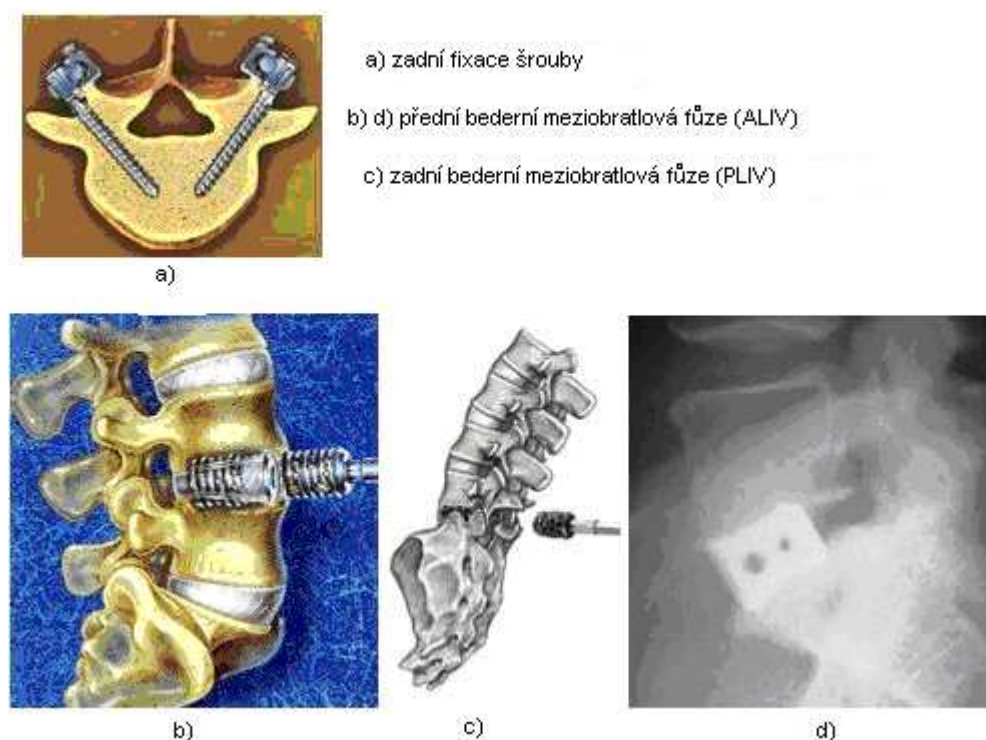
- **Přenos světla.** Typickými příklady uplatnění materiálů se speciálními optickými vlastnostmi jsou umělé a kontaktní čočky.
- **Přenos zvukového signálu.** Jedná se o náhrady poraněných kostiček ve středním uchu.

Závěrem budou uvedeny příklady některých biomedicínských aplikací, které představují následující obrázky.



1. odklopení sliznice
2. preparace lůžka implantátu
3. vsazení šroubového implantátu
4. uzavření implantátu krycím šroubkem

Obr. 1: Postup při zavádění dentálního implantátu



Obr. 2: Přehled některých operačních přístupů při náhradě meziobratlového disku

2.4 Kompozitní materiály

Kompozitní materiály jsou tvořeny z jedné nebo více nespojitých fází ponořených do spojitě fáze. Nespojitá fáze, která přenáší zatížení, je obvykle podstatně tvrdší a pevnější než fáze spojitá a nazývá se výztuž nebo také vyztužující materiál. Spojitá fáze se nazývá matrice, vyznačuje se houževnatostí a plastičností a jejím úkolem je roznášet zatížení od jednoho členu výztuže k druhému. V místě přechodu obou fází vzniká fázové rozhraní, ve kterém dochází k jejich vzájemné interakci.

Při konstrukci kompozitu se vždy musí vycházet z požadavku existence synergického efektu, který zajišťuje výslednému systému, alespoň jednu lepší vlastnost než je pouhý součet vlastností jednotlivých složek. Složky svými vlastnostmi, geometrií, objemovým podílem, distribucí a vzájemnou interakcí silně ovlivňují výsledné vlastnosti celého kompozitu.

2.4.1 Kompozitní materiály uhlík–uhlík

Významné místo mezi vláknovými kompozitními materiály zaujímají materiály tvořené uhlíkovými vlákny uloženými v uhlíkové matrici (tzv. kompozity uhlík-uhlík, C-C kompozity,

CFRC – carbon fiber reinforced carbon) [4]. Tvoří logický závěr vývojové řady progresivních uhlíkových materiálů (pyrolytický uhlík, skelný uhlík, uhlíkové vlákno, kompozit uhlík – polymer).

2.4.1.1 Přehled technologií výroby C-C kompozitů

Důležitým momentem při výrobě C-C kompozitů je vytvoření uhlíkové matrice, která má za úkol vyplnit prostor mezi vlákny a mít přitom požadované vlastnosti. Jedná se o vysoce kondenzovaný aromatický systém, který vzniká karbonizací vhodného prekurzoru: tvrditelných syntetických pryskyřic, smol z uhlénoho dehtu (produkt destilace uhlí $C_{17}H_{36}$) nebo ropných smol (těžké zbytky z rafinace ropy C_6H_{23}). Na prekurzor jsou kladeny dva základní požadavky: dostatečně nízká viskozita a co možno nejvyšší karbonizační výtěžek. U prekurzoru typu smol a ropných produktů jsou tyto požadavky protichůdné a vzájemně se prakticky vylučují. Z tohoto důvodu se dává, zejména u klasické technologie výroby C-C kompozitů, přednost nízké viskozitě prekurzoru, přičemž výsledný nízký výtěžek uhlíkové matrice je nutno kompenzovat mnohonásobnou impregnací a rekarbonizací. Tato technologie pracuje s trojrozměrným útvarem (preformem) z uhlíkových vláken, který je vytvořen textilními postupy (tkání, pletení). Preform se podrobí několikanásobné impregnaci prekurzorem matrice a následné karbonizaci.

Objemové změny při chemicko-tepelných reakcích vedou ke vzniku trhlin. Aby se vznik trhlin omezil, je zvyšování teploty při karbonizaci pomalé [5]. Celý výrobní proces trvá až několik měsíců a vede k vysoké ceně. Karbonizaci je možno urychlit zvýšením tlaku (až 200 MPa). Počet impregnačních kroků lze snížit nejen zvýšením tlaku, ale i oxidačním vytvrzením impregnovaného polotovaru či přidavky zvyšujícími výtěžek uhlíku ze smoly (zejména sírou). Preform impregnovaný smolou poprvé se obtížně karbonizuje, jelikož počátek karbonizace smoly probíhá v kapalně fázi, a proto se jeho první impregnace často provádí vhodnou syntetickou pryskyřicí.

Takto vzniklý polotovar se nejdříve vytvrdí, čímž získá pevný tvar, načež se podrobí karbonizaci a následnému několikanásobnému procesu impregnace pryskyřicí nebo smolou a rekarbonizaci. Je-li pojídlo vláken (prekurzor matrice) odlišné od impregnačního činidla, vzniká při rekarbonizaci třetí uhlíková fáze (druhá fáze uhlíkové matrice), která má zaplnit póry vzniklé únikem těkavých složek během vytvrzování karbonizací. Důležité je, aby docházelo k vyplňování pórů a ne jejich uzavírání. Z tohoto hlediska se černouhelná smola jeví pro impregnaci vhodnější než syntetická pryskyřice.

Zvláštním případem impregnace je vylučování pyrolytického uhlíku z plynné fáze (CVI). Teplota pyrolýzy použitého uhlovodíku musí být přitom co nejnižší, aby se pyrolytický uhlík usazoval na stěnách pórů v celém objemu impregnovaného tělesa. Uhlíková vrstva pak narůstá velmi pomalu a vyrobený materiál je drahý. Novější technologií je příprava C-C kompozitu z prepregu (předimpregnovaného polotovaru), která je nejrozšířenějším způsobem výroby

kompozitního materiálu uhlík – polymer (např. uhlíková vlákna v epoxidové matrici). Polotovarem je plošný útvar rovnoběžně uložených vláken (lamino) opatřený mírně lepidlovou povrchovou vrstvou syntetické pryskyřice, případně dvojrozměrná tkanina z takto upravených vláken. Výrobek se zhotoví skládáním různě orientovaných vrstev prepregu, případně tvarováním do formy, vytvrdí se v autoklávu a opakovaně impregnuje a karbonizuje. Zvláštním případem je použití prepregů ve tvaru prutů, jejichž prostorovým uspořádáním lze ovlivnit mechanické vlastnosti výrobku (vzniká však problém, jak vyplnit velké meziprutové prostory).

Z důvodu zlevnění výroby C-C kompozitů jsou hledány nové metody, které by umožnily zjednodušení řetězce výrobních operací a tím zkrácení celého procesu výroby. Většinou se orientují na použití speciálně upraveného prekurzoru matrice s vysokým výtěžkem uhlíku při karbonizaci, jehož sníženou penetrační schopnost obcházejí tím, že jej na vlákno či tkaninu nanášejí v práškové formě – např. elektroforézou. Tímto prekurzorem je tepelně upravená smola nebo směs velmi jemného koksu a pojivé smoly. Karbonizace pak probíhá při lisování za horka (hot-press moulding).

2.4.1.2 Uhlíková vlákna a uhlíková matrice

Uhlíková vlákna (monofily) se vyrábí karbonizací syntetických (PAN) nebo přírodních (VS) vláken nebo tažením z organických prekurzorů (pryskyřic a smol). Pro použití v kompozitních materiálech je jejich nejvýznamnější vlastností vysoká pevnost v tahu a vysoká hodnota modulu pružnosti v tahu. Hlavní vliv na tyto vlastnosti má typ použitého prekurzoru a maximální teplota zpracování. Strukturu vlákna tvoří mikrofibrily orientované ve směru osy vlákna a složené ze vzájemně ne zcela uspořádaných monoatomových vrstev uhlíkových atomů (turbostratická struktura). Doplnují ji jehlovité póry, trhliny a mřížkové poruchy. Příčná struktura vláken může být rozmanitá v závislosti na prekurzoru, nejvíce uspořádaný bývá povrch vláken. Povrchová úprava vláken - nejlépe regulovatelná a také nejčastěji používaná je elektrolytická povrchová úprava - ovlivňuje adhezi mezi vlákny a matricí a lze ji využít k modifikaci mechanických vlastností kompozitu.

Obecným trendem konstrukce vláknového kompozitu je zvýšení pevnosti a modulu pružnosti ve směru největšího namáhání. Toho lze docílit zvýšením objemového podílu vláken orientovaných do směru rovnoběžného se směrem namáhání. Mezním případem je jednoosé lamino (vláknová vrstva tvořená kontinuálními vlákny orientovanými v podélném směru), které je základem pro konstrukci laminátů (kompozitů z několika lamin). Vyznačuje se extrémní anizotropií (vysokou tahovou pevností ve směru vláken a minimální ve směru příčném), která však může být i nevýhodou a jednou z příčin katastrofického (křehkého) selhání materiálu. Při použití dvousměrné výztuže (např. tkaniny nebo kombinace dvou různě orientovaných lamin) dojde ke

snížení anizotropie a náchylnosti ke křehkému lomu, současně ale klesne tahová pevnost. Výztuž je tvořena pramenci vláken, které obsahují 1000 – 12000 monofilů, vláken o průměru 5 – 13 μm . Morfologie a textura matrice závisí na typu použitého prekurzoru, na způsobu jeho aplikace, na prostorovém uspořádání matrice a na počtu cyklů impregnace – rekarbonizace.

2.4.1.3 Vlastnosti C-C kompozitních materiálů

Kompozitní materiály C-C v sobě spojují vlastnosti vláknových kompozitů (vysoká tahová pevnost, lomová houževnatost, široce ovlivnitelná anizotropie mechanických vlastností) s vlastnostmi uhlíkových materiálů (vysokoteplotní odolnost s výjimkou oxidačního prostředí, dobrá tepelná a elektrická vodivost, malá tepelná roztažnost, chemická odolnost a biokompatibilita). Velmi důležitou mechanickou vlastností materiálu je způsob a mechanismus jeho porušení při nadměrném namáhání. V případě vláknových kompozitů je pevnost a tuhost silně ovlivněna strukturou a vlastnostmi rozhraní vlákno-matrice, jelikož velký rozdíl mezi elastickými vlastnostmi vláken a matrice musí být sdílen prostřednictvím rozhraní, nebo-li napětí vzniklé v matrici se přenáší na vlákna prostřednictvím rozhraní. To rozhoduje o tom, zda porušení kompozitního materiálu má charakter katastrofického selhání (křehkého lomu), nebo naopak příznivějšího postupného poškození (pseudoplastického chování). Obě fáze C-C kompozitu, tj. vlákna i matrice jsou vysoce křehké, tj. připouštějí jen malou deformaci do porušení. Mezní deformace uhlíkové matrice je menší než mezní deformace uhlíkového vlákna, z čehož vyplývá, že k porušení kompozitu by teoreticky mělo dojít selháním málo pevné matrice již při zatížení mnohem menším, než odpovídá pevnosti vláken.

2.4.1.4 Použití C-C kompozitů

Při aplikacích jsou využívány všechny výrazné vlastnosti C-C kompozitů: stálost vůči teplotě, zejména v nepřítomnosti vzduchu či jiné oxidační atmosféry, příznivé mechanické vlastnosti (pevnost, modul) při nízké měrné hmotnosti, možnost přizpůsobení předpokládanému způsobu namáhání („šití na míru“) a pseudoplasticita. V případě použití v lékařství se vyznačují vynikající biokompatibilitou, chemickou inertností, sterilizovatelností a dobrými tribologickými vlastnostmi. Kompozity připravené impregnací uhlíkového papíru a rohoží pyrolytickým uhlíkem jsou zkoušeny jako náhrady zubních kořenů a vykazují vysokou pevnost v tlaku. Výhodou C-C kompozitů jako náhrad kostí a dlah je zejména ta skutečnost, že – na rozdíl od kompozitů C-P – nedochází k vyplavování matrice do tkáně a proto není nutná reoperace (vyjmutí implantátu) [6, 7]. Jako žáruvzdorné konstrukční materiály jsou též používány jako části výměníků tepla a vysokoteplotních turbin v jaderné technice, jako topné elementy v pecích a reaktorech různých

oborů, lisovací a odlévací formy v metalurgii apod. Ve strojírenství jsou z C-C kompozitů vyráběny písty a ojnice automobilových motorů a vnější prstence lopatek plynových turbin. Nové předpisy, které omezující použití azbestu, jsou příčinou aplikace C-C kompozitů jako brzdových elementů u letadel. Odolnost proti většině chemikálií umožňuje použití těchto materiálů v poměrně malé tloušťce pro konstrukci různých výměníků tepla a chemických zařízení.

2.5 Adheze

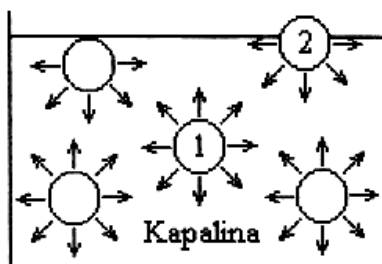
Adheze je definována jako soubor povrchových sil, kterými se navzájem poutají částice různých látek. Soubor sil, kterými se navzájem poutají částice téže látky je pak nazýván kohezí. Co se týká mechanismu adheze, existuje řada teorií snažící se podstatu adhezní vazby vysvětlit. Jejich přehled uvádí např. [8].

2.5.1 Povrchové napětí

Důležitým pojmem i prostředkem pro popis adhezní vazby mezi kapalinou a pevnou látkou je povrchové napětí kapalin γ_L .

Povrchová vrstva kapaliny

Volný povrch kapaliny se chová stejně jako tenká pružná blána, což je způsobeno vzájemným silovým působením molekul. Kolem každé molekuly je silové pole, které vzniká v důsledku sekundárních neboli molekulárních sil. Sféra molekulárního působení je pak sférická oblast o poloměru r_m rovném dosahu sekundárních sil. V poloměru r_m je velikost tohoto silového působení ještě patrná. V případě, že je celé kulové silové pole dané molekuly uvnitř kapaliny, je výslednice přitažlivých sil, kterými ostatní molekuly v kapalině působí na danou molekulu, nulová. Jiná situace nastane, jestliže vzdálenost molekuly od volného povrchu kapaliny je menší než r_m . Molekuly plynu působící na danou molekulu už nevyvolávají přitažlivou sílu jako molekuly kapaliny, a proto výslednice sil působí ve směru kolmém k povrchu kapaliny. Vrstva molekul, jejichž vzdálenost od povrchu je menší než poloměr jejich sfér, se nazývá povrchová vrstva kapalin. Na každou molekulu ležící v povrchové vrstvě kapaliny působí sousední molekuly výslednou přitažlivou silou, která směřuje dovnitř kapaliny a je kolmá na volný povrch. Při posunutí molekuly z vnitřku kapaliny do povrchové vrstvy, je nutno vykonat práci k překonání této síly.



Obr. 3: Schéma vzájemného působení molekul v kapalině – (1) molekula uvnitř kapaliny, (2) molekula u povrchu kapaliny.

Povrchová síla

Jedná se o sílu, která zajišťuje stažení kapaliny do minimálního obsahu povrchu. Má směr tečny k povrchu kapaliny a leží v povrchu kapaliny.

Povrchové napětí

Povrchové napětí je definováno jako podíl velikosti povrchové síly F a délky okraje povrchové blány, na který povrchová síla působí kolmo v povrchu kapaliny:

$$\gamma_L = \frac{F}{l} \quad (1)$$

Měrnou jednotkou této veličiny je Nm^{-1} . Povrchové napětí závisí na kapalině, látce nad volným povrchem a teplotě kapaliny (s rostoucí teplotou klesá). Číselně i rozměrově je rovno povrchové energii W .

Každá kapalina, pokud na ni nepůsobí vnější síly, se snaží zaujmout vlivem povrchového napětí kulový tvar, neboť koule má při daném objemu nejmenší povrch a povrchová energie systému je za těchto okolností minimální.

2.6 Smáčivost

Smáčivost je velmi důležitou vlastností povrchů. Ke smáčení dochází při styku povrchu pevné látky s kapalinou. Smáčení je charakterizováno jako schopnost kapaliny pronikat do vnitřních struktur systému nebo schopnost kapaliny rozprostírat se po povrchu pevné látky vlivem kapilárních sil. Je ovlivněno řadou faktorů:

- povrchové napětí kapaliny a pevné látky
- mezipovrchové napětí na rozhraní kapaliny a pevné látky

- adheze
- fyzikálně-chemický charakter struktury povrchu pevné látky (velikost povrchu, drsnost povrchu, čistota povrchu, chemické složení,)
- fyzikálně-chemický charakter kapaliny
- teplota.

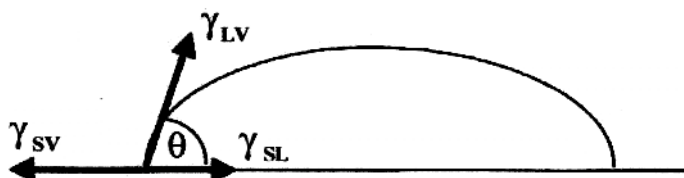
Pro mnoho technických procesů je dobrá smáčivost povrchu pevné látky kapalinou nezbytnou podmínkou.

2.6.1 Rovnovážný stav

Stav, kdy je kapka kapaliny v kontaktu s povrchem pevné látky, který je ideálně hladký, homogenní, jeho tvar se během smáčení nemění a kapalina neproniká do povrchu pevné látky, lze popsat Youngovou rovnicí:

$$\gamma_{LV} \cos \Theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}, \quad (2)$$

kde γ_{LV} , γ_{SV} je povrchové napětí kapaliny a povrchová energie pevné látky v rovnováze s parami kapaliny, γ_{SL} je napětí na fázovém rozhraní pevná látka-kapalina a Θ je kontaktní úhel.



Obr. 4: Kapka kapaliny na povrchu pevné látky

Je třeba poukázat na to, že γ_{sv} není povrchová energie pevné látky (γ_s ve vakuu). Rozdíl je uváděn jako roztírací tlak π_e ($\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$). Předpoklad byl udělán pro zanedbání adsorpce páry pro malé povrchové energie pevných látek, např. polymerů, $\gamma_s = \gamma_{sv}$. Při nepřítomnosti roztíracího tlaku lze Youngovu rovnici psát ve tvaru:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s - \gamma_L \cos \Theta. \quad (3)$$

Adhezní práce W_A může být určena z Young-Dupreho rovnice:

$$W_A = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} . \quad (4)$$

Kohezní práce W_C je energie na jednotku plochy interakcí mezi dvěma vrstvami kapaliny a může být vyjádřen speciální případ rovnice (4):

$$W_C = 2\gamma_{LV} \quad (5)$$

Kombinací (2) a (4) dostáváme:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \Theta) . \quad (6)$$

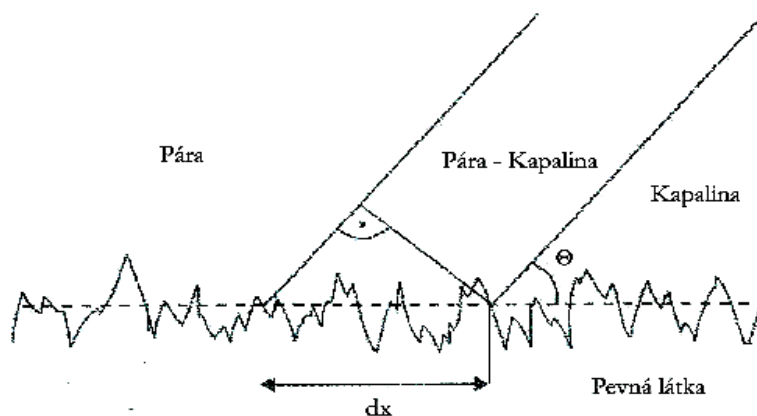
Rovnice se odkazuje na práci potřebnou k oddělení kapky z povrchu pevné látky, vyplývající z interakcí sil na fázovém rozhraní mezi pevnou, kapalnou a plynnou fází. Ze vztahu je zřejmé, že energie adhezní vazby roste s rostoucí hodnotou $\cos \Theta$. Nejvyšší hodnoty dosahuje při plném smáčení ($\Theta = 0^\circ$).

2.6.1.1 Vliv drsnosti na smáčivost pevné látky

Jednoduchý model, který charakterizuje vliv povrchové drsnosti na smáčivost pevné látky, byl navržen Wenzlem [9]. Podle tohoto modelu může být kontaktní úhel na nerovném povrchu odhadnut s ohledem na malé posunutí kontaktní linie souběžné s povrchem. Potom jsou povrchové energie upraveny pomocí kontaktní linie velikostí dF , která je dána:

$$dF = -r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})dx + \gamma_{LV} dx \cos \Theta^* , \quad (7)$$

kde r je drsnost povrchu, definovaná jako poměr mezi reálným povrchem a navrženou jednotkou.



Obr. 5: Infinitesimální posun kapalinového klínu na nerovném povrchu

Rovnováha je dána minimem F , které vyplývá z Wenzlova zákona:

$$\cos \Theta^* = r \cos \Theta, \quad (8)$$

kde Θ je kontaktní úhel stanovený v rovnici. Obr. 5 ukazuje závislost Θ^* na drsnosti povrchu pevné látky r .

Poměr mezi povrchem reálným a navrhovanou jednotkou je vždy větší než jedna ($r > 1$), proto se smáčivost zvyšuje, tj. $\Theta^* < \Theta$, pro hydrofilní stav ($\Theta < \pi/2$) a snižuje se, tj. $\Theta^* > \Theta$ pro hydrofóbní ($\Theta > \pi/2$).

Tato teorie platí pouze za podmínky, kdy kapka má úplný kontaktní úhel s povrchem přes jejich vzájemné fázové rozhraní. Wenzlova teorie musí být upravena, jestliže geometrie povrchu je taková, že podmínce nelze vyhovět (jedná se např. o povrch porézní nebo velmi drsný).

V tomto případě má kapka fázové rozhraní se vzduchem, který je v pórech pevné látky, protože kapka je na vrcholu obrysu pevné látky, a tak překlenuje mezery. Cassie a Baxter přidali podmínku pravé strany v rovnici, která uvažuje fázové rozhraní pevná látka-vzduch z kapky a vzduchu v pórech. Quéré a kol. rozvinuly teorii následujícím vztahem pro Wenzlův zákon. Tato teorie obsahuje Cassieho rovnici a Wenzlův zákon. Úprava spočívá v uvažování povrchu vroubkovaného, povrchu plného děr. Přemístěním kontaktní linie o velikost dx , dojde ke změně povrchové energie dF , která je rovna:

$$dF = -\Phi_s (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) dx + (1 - \Phi_s) \gamma_{LV} dx + \gamma_{LV} dx \cos \Theta^*, \quad (9)$$

kde Φ_s je pevná složka povrchu a $(1 - \Phi_s)$ je plocha rozhraní pevná látka-pára (kapky se vzduchem v pórech). Z rovnováhy, kdy F je minimum a mimo rovnici, vyplývá rovnice:

$$\cos \Theta^* = \Phi_s (1 + \cos \Theta) - 1. \quad (10)$$

Rovnice neobsahuje drsnost fázového rozhraní pevná látka-kapalina. Nerovnostní efekt může být zahrnut použitím exponentu n , který vyplývá z rovnice:

$$\cos \Theta^* = \Phi_s (1 + \cos \Theta)^n - 1. \quad (11)$$

2.7 Metody měření kontaktního úhlu

Kontaktní úhel může být určen několika způsoby. Obvykle se rozlišují dvě metody měření kontaktního úhlu: statická a dynamická.

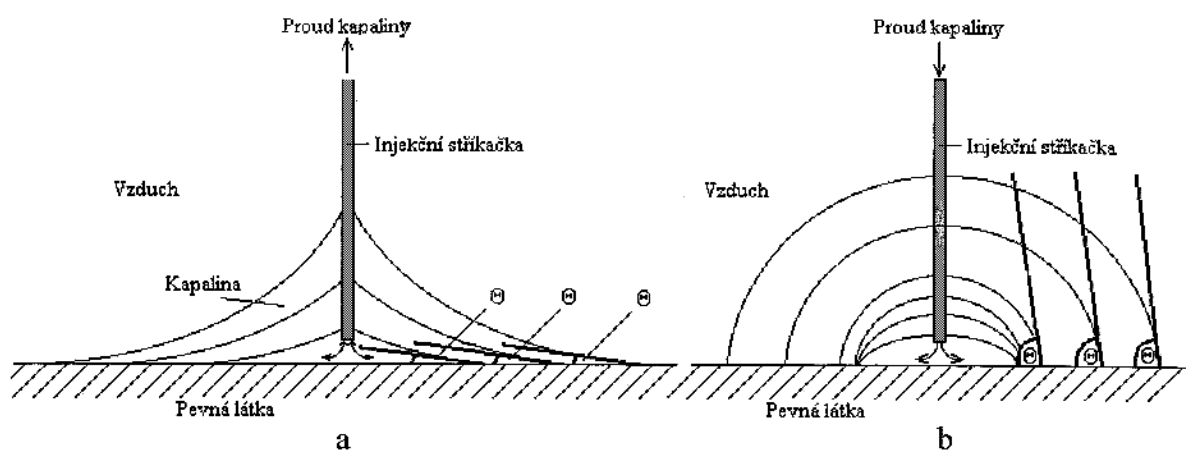
2.7.1 Statické měření kontaktního úhlu

Statické měření spočívá v umístění kapky na povrch pevné látky a následném měření kontaktního úhlu. Vzhledem k efektům jako je sedimentace a odpařování kapaliny, chemické nebo fyzikální interakce kapaliny a povrchu pevné látky, je tento úhel časově závislý a možnost opakovatelnosti měření se významně snižuje. Z tohoto důvodu není statický kontaktní úhel vhodným parametrem pro určení energie volného povrchu pevné látky, je však vhodným pro popis časově závislých procesů (sušení barviv, tvrdnutí lepidel, absorpce a adsorpce kapaliny na papír nebo látku,). Mezi statické metody patří:

- metoda přisedlé kapky
- metoda nakloněné roviny
- vlákno ponořené kolmo do kapaliny
- vyjádření úhlu smáčení z průměru podstavy a výšky sférické kapky.

2.7.2 Dynamické měření kontaktního úhlu

Dynamickým měřením kontaktního úhlu je možné se vyhnout všem výše uvedeným nežádoucím vlivům. V tomto případě zůstává jehla injekční stříkačky v kapce, zatímco objem kapky je vzrůstající díky konstantnímu toku kapaliny. Kapka postupuje po povrchu pevné látky, přičemž kontinuálně smáčí nový povrch. S postupem kapky může být automaticky nebo manuálně měřen kontaktní úhel. Tento úhel je vhodným parametrem pro popsání smáčecího procesu, který se podobá například tiskařské technice či technice barvení. Jeho dobrá reprodukovatelnost je důvodem pro časté využití k výpočtu energie volného povrchu pevné látky. Při měření ustupujícího kontaktního úhlu jehla rovněž zůstává v kapce, objem kapky se však snižuje a kapka ustupuje. Měření je méně snadné, a to díky jeho nízkým hodnotám ($5 - 20^\circ$). Rozdíl mezi postupujícím (advancing) a ustupujícím (receding) kontaktním úhlem (hystereze) poskytuje informaci o makroskopické drsnosti. Mezi dynamické metody je řazena Wilhelmyho metoda.



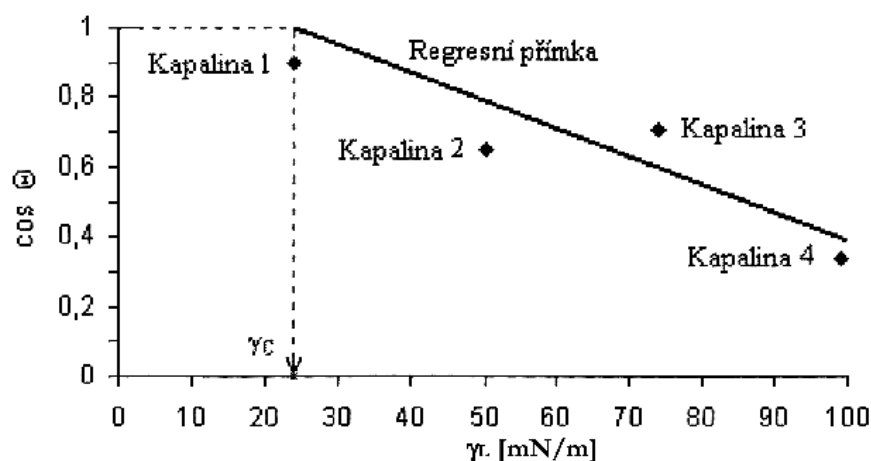
Obr. 6: Dynamické měření kontaktního úhlu: a - postupující úhel (advancing), b - ustupující úhel (receding)

2.8 Metody určení povrchové energie

2.8.1 Určení povrchové energie dle Zismanna

Charakteristikou povrchu tuhé fáze je hodnota povrchového napětí kapaliny, při které dochází k přechodu od omezeného smáčení ke smáčení dokonalému (tzv. kritické povrchové napětí). Kapaliny, jejichž povrchové napětí je menší než kritické, spontánně smáčí povrch tuhé fáze.

Jednou z možností odhadu kritického povrchového napětí je Zismanova metoda. Metoda spočívá v naměření kontaktních úhlů mezi pevnou látkou a několika homologickými kapalinami s různými povrchovými napětími. Tyto hodnoty jsou převedeny na $\cos \Theta$ a vyneseny do grafu proti povrchovým napětím příslušných kapalin, čímž je získán graf lineární závislosti $\cos \Theta$ na γ_L . Kritické povrchové napětí pevné látky pak lze určit extrapolací přímky na průsečík s přímkou $\cos \Theta = 1$, která odpovídá dokonalému smáčení. Pod hodnotou γ_C je povrch pevné látky smáčen dokonale, nad touto hodnotou je smáčen omezeně.



Obr. 7: Určení kritického povrchového napětí z Zismanova grafu

V Youngově rovnici (2) je nahrazen výraz $\gamma_L \cos \Theta$ kritickou povrchovou energií γ_C a pro $\cos \Theta = 1$ platí rovnice:

$$\gamma_C = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad . \quad (12)$$

Zismanovu závislost pro $\gamma_L > \gamma_C$ lze popsat rovnicí [10]:

$$\cos \Theta = 1 + a(\gamma_C - \gamma_L) \quad , \quad (13)$$

kde a je směrnice lineární závislosti kosinu úhlu smáčení Θ na povrchovém napětí kapaliny γ_L v oblasti, kde $\gamma_L > \gamma_C$.

Další možností odhadu kritické povrchové energie je použití Girifalcova a Goodova vztahu [11]:

$$\gamma_c = \frac{1}{4} \gamma_L (1 + \cos \Theta)^2. \quad (14)$$

2.8.2 Určení povrchové energie dle Neumanna

Vzít do úvahy odchylky od geometrického středu je obvykle praktikováno dosažením empirického parametru, který je často korekčním faktorem. V kontextu s kohezními a adhezními silami byl tento parametr nazván interakčním parametrem a formulován jako:

$$W_{SL} = \Phi(W_{SS}W_{LL})^{\frac{1}{2}} = 2\Phi(\gamma_S\gamma_L)^{\frac{1}{2}}. \quad (15)$$

Dosažením interakčního parametru dostaneme:

$$\cos \Theta = -1 + 2\Phi\left(\frac{\gamma_S}{\gamma_L}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (16)$$

Neumann navrhl empirické vyjádření Φ :

$$\Phi = e^{-\beta(\gamma_L - \gamma_S)^2}, \quad (17)$$

kde β je univerzální konstanta ($\beta = 0,0001247 \text{ m}^4\text{mJ}^{-2}$), jejíž hodnota byla získaná z velké množiny křivek experimentálních dat kontaktních úhlů různých polárních a nepolárních kapalin na různých polymerech s nízkou povrchovou energií, jako je například PE, Teflon, PTFE. Dosažení rovnice (17) do rovnice (16) vede k:

$$\cos \Theta = -1 + 2\left(\frac{\gamma_S}{\gamma_L}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-0,0001247(\gamma_L - \gamma_S)^2}, \quad (18)$$

která je Neumannovou rovnicí stavu pro mezipovrchové napětí [12].

Výše uvedené metody jsou označovány jako jedno-kapalinové.

2.8.3 Určení povrchové energie dle Kaelbleho a kol.

Kaelble rozvinul Fowkesovu teorii, který rozlišil složky povrchové energie podle druhů nevazebných interakcí, které jsou jejich podstatou. Kaelble navrhl, že povrchová energie je složená z disperzní a polární složky. Interakci na rozhraní dvou povrchů navrhl jako geometrický střed těchto složek.

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2 \left(\left(\gamma_S^d \gamma_L^d \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\gamma_S^p \gamma_L^p \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (19)$$

kde γ_S^p - polární složka povrchové energie pevné fáze,

γ_L^p - polární složka povrchové energie kapaliny,

γ_S^d - disperzní složka povrchové energie pevné fáze,

γ_L^d - disperzní složka povrchové energie kapaliny.

Relace mezi disperzními a polárními příspěvky na rozhraní kapaliny a pevné fáze popisují následující vztahy:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV}^d + \gamma_{LV}^p = \alpha_L^2 + \beta_L^2 \quad (20)$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p = \alpha_S^2 + \beta_S^2 \quad (21)$$

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \Theta) \leq 2\gamma_{LV} \quad (22)$$

$$W_A = 2(\alpha_L \alpha_S + \beta_L \beta_S) \quad (23)$$

$$\frac{W_A}{2\alpha_L} = \alpha_S + \beta_S \left(\frac{\beta_L}{\alpha_L} \right) \quad (24)$$

kde α_L, β_L jsou mocninné kořeny disperzní a polární složky γ_{LV} , α_S, β_S jsou mocninné kořeny disperzní a polární složky γ_{SV} a W_A představuje adhezní práci.

Ze vztahů (20 až 24) je zřejmé, že $\gamma_{LV}^d = \alpha_L^2$ a $\gamma_{LV}^p = \beta_L^2$. V případě, že známe hodnotu adhezní práce W_A nebo hodnotu kontaktního úhlu Θ , můžeme snadno vypočítat γ_{SV} . Nejprve sestrojíme graf závislosti $W_A / 2\alpha_L$ na β_L / α_L s regresní přímkou $y = ax + b$, která nám udá hodnoty disperzní a polární složky pevné fáze dle vztahů:

$$a^2 = \gamma_S^p \quad (25)$$

$$b^2 = \gamma_S^d \quad (26)$$

Výslednou hodnotu povrchové energie pevné fáze získáme ze vztahu (21).

Wu navrhl pro výpočet povrchové energie následující rovnici, která je založena na harmonickém středu a doplňku síly:

$$(1 + \cos \Theta)\gamma_{LV} = 4 \left(\frac{\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \right). \quad (27)$$

2.8.4 Určení povrchové energie dle van Osse a kol.

Tato metoda je založena na Lewisově teorii kyselin a zásad. Požadovány jsou hodnoty kontaktních úhlů a korelace mezi působením kyselin a zásad, což vede k dalšímu dělení polární složky povrchového napětí na donor a akceptor respektive na kyselou a zásaditou složku povrchové energie [12].

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (28)$$

$$\gamma_i^{AB} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_i^+ \cdot \gamma_i^-} \quad (29)$$

kde γ^{LW} - Lifshitz-van der Waalsova složka povrchové energie včetně Londonových, Debyeových a Keesomových interakcí,

γ^{AB} – Lewisova acidobazická vlastnost,

γ^+ - elektronový akceptor složky povrchové energie,

γ^- - elektronový donor složky povrchové energie,

γ – celková povrchová energie.

K řešení lze použít tři rovnice o třech neznámých. V rovnicích vystupují jako známé veličiny hodnoty povrchových napětí kapalin a kontaktních úhlů, respektive adhezních prací W_A (W_A je rovna levé straně rovnice) a disperzní složky povrchových napětí.

$$\gamma_L \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \right) \quad (30)$$

Následná substituce, kdy položíme $x = \sqrt{\gamma_s^{LW}}$, $y = \sqrt{\gamma_s^+}$, $z = \sqrt{\gamma_s^-}$ vede na rovnici

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \Theta)}{2} = x \sqrt{\gamma_L^{LW}} + y \sqrt{\gamma_L^-} + z \sqrt{\gamma_L^+}, \quad (31)$$

která platí pro jednu kapalinu. Povrchovou energii pevné fáze získáme dosazením do rovnice (28).

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Studované materiály

Pro provedení experimentu byly použity čtyři následující skupiny vzorků:

- 1. skupina: **Vzorek 1, 2:** C/C kompozit pokrytý vrstvou pyrolytického uhlíku
- 2. skupina: **Vzorek 203A8, 203B8:** C/C kompozit: uhlíková vlákna Toray T800, matrice: fenolformaldehydová pryskyřice Umaform LE karbonizovaná při 1000°C
- 3. skupina: **Vzorek 206A8, 206B8:** C/C kompozit: uhlíková vlákna Toray M46, matrice: fenolformaldehydová pryskyřice Umaform LE karbonizovaná při 1000°C
- 4. skupina: **Vzorek 370/2, 370/4:** keramická vlákna Nextel 720, matrice: polysiloxanová pryskyřice pyrolyzovaná při 1000°C

Vlastnosti vláken kompozitních materiálů jsou uvedeny v tabulce, vlastnosti pryskyřice Umaform LE v tabulce.

Typ vlákna	Měrná hmotnost [kg/m ³]	Pevnost v tahu [GPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]
T800	1810	5,49	295
M46	1840	4,21	436
Nextel 720	3400	1,7	150

Tabulka 4: Vlastnosti vláken kompozitních materiálů

Obsah pryskyřice v roztoku [%]	58
Viskozita [Pas], 20 °C	75
Hustota [kg/m³]	1090

Tabulka 5: Vlastnosti pryskyřice Umaform LE

Testovanými kapalinami byly:

- destilovaná voda
- glycerin
- formamid
- etylenglykol

Před započítím experimentu byly vzorky nejprve extrahovány v acetonu a následně vysušeny v sušící komoře při teplotě 110 °C po dobu 60 minut. Tímto způsobem byly čištěny před každým měřením. V případě použití etylenglykolu a glycerinu byly navíc nejprve opláchnuty teplou vodou.

3.2 Použité přístroje

3.2.1 REM Vega

Rastrovací elektronový mikroskop Vega na Katedře textilních materiálů slouží ke zkoumání povrchů nejrůznějších objektů při velkém zvětšení s velkou hloubkou ostrosti a následnému zaznamenávání a archivování zvětšených obrazů ve standardním obrazovém formátu. Program pracuje s rozlišením 512×512 pixelů.



Obr.8: Rastrovací elektronový mikroskop VEGA

Systém Vega se skládá ze čtyř základních jednotek:

- fyzikální část

- elektronika
- počítač
- software

Ve fyzikální části mikroskopu vzniká obraz povrchu preparátu. Fyzikální část obsahuje tyto bloky:

- optický systém – tubus
- detekční systém
- komoru s manipulátorem
- vakuový systém

Elektronická část mikroskopu zajišťuje napájení, ovládání fyzikální části, zesilování a předávání signálů počítači. Je složena z několika samostatných jednotek:

- vakuová elektronika
- komunikační modul
- rastrovací generátor
- proudové zdroje
- zdroj urychlovacího napětí
- malé vysokonapěťové zdroje.

Počítač spolu s příslušným softwarem je řídicí jednotkou celého mikroskopického systému.

Základní funkce mikroskopu spočívá v získání zvětšeného obrazu preparátu, čehož bylo využito i v této práci. Principiální postup je následující. Preparáty jsou nejprve nalepeny na pracovní stůl a poté umístěny do zařízení SCD 030, kde proběhne jejich naprášení tenkou vrstvou (10 – 30 nm) Au/Pa (popřípadě Au, Cr, Al). Takto připravené preparáty jsou umístěny do komory. Z rozžhavené katody (wolframového drátu) vyletují elektrony, ty jsou zpracovány Wehneltovým válcem a elektromagnetickými čočkami. Paprsek primárních elektronů dopadá na povrch preparátu do hloubky 10 nm (pohybuje se po řádcích preparátu – rastruje) a odráží sekundární elektrony, které jsou snímány sondou, převáděny v elektronické části na videosignál a zobrazeny na obrazovce monitoru. Získaný obraz lze dále upravovat příkazy až na obraz námi požadovaný.

Parametry REM Vega:

Rozlišení:	3,5 nm
Zvětšení:	20 – 500 000
Urychlovací napětí:	0,5 – 30 kW
Dosahovaný tlak:	$5 \cdot 10^{-3}$ Pa

3.2.3 Tenzometr KRÜSS K12

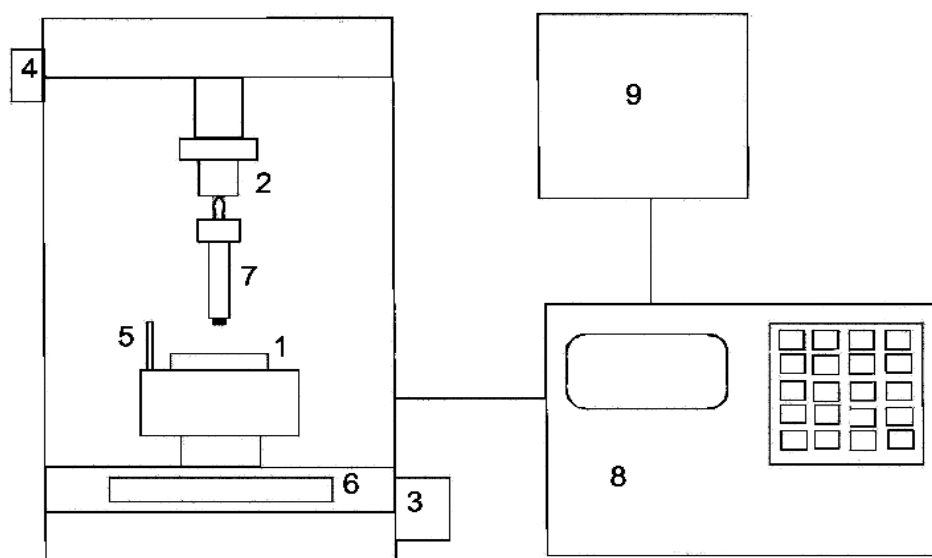
Měřicí zařízení umožňuje měření:

- povrchového napětí kapalin
- kontaktního úhlu
- výšky kapalinového menisku
- adsorpčních charakteristik
- hustoty kapaliny.

Měřicí systém se skládá z měřicí a procesorové jednotky. Je spojen s počítačem, který obsahuje program pro zpracování dat K121.

Parametry tenzometru KRÜSS K12:

Rozsah hmotností:	0 – 110 g s přesností na 0,05mg
Rozsah povrchového napětí:	0 – 500 mN/m s přesností na 0,005 mN/m
Rozsah teploty:	-10 - 100°C



Obr. 9: Schéma tenzometru KRÜSS K12 – (1) nádoba na kapalinu, (2) svorka pro upevnění vzorku, (3) šroub pro vertikální posun nádoby, (4) aretační šroub, (5) teplotní čidlo, (6) display, (7) svorka pro upevnění testovaného vzorku, (8) procesorová jednotka – klávesnice, display, (9) počítač s programovým vybavením K 121

Je třeba podotknout, že celé zařízení se vyznačuje vysokou citlivostí na okolní vibrace a čistotu zkoumaných vzorků a měřící nádoby.

3.2.3.1 Měření obvodové smáčecí délky (Wetted length)

Prvním krokem při měření na tenzometru KRÜSS K12 bylo určení obvodové smáčecí délky všech testovaných vzorků. Pro určení tohoto parametru je třeba použít plně smáčivou kapalinu. V našem případě se jednalo o n-hexan C_6H_{14} . Vzorek byl upnut do čelistí zařízení a poloha nádoby s hexanem nastavena v termostatu tak, aby dolní okraj vzorku byl těsně nad hladinou a zároveň byl rovnoběžný s hladinou kapaliny. Následovalo nastavení výchozích parametrů, odaretování čelistí a spuštění měřicího procesu. Výstupním parametrem měření je hodnota obvodové smáčecí délky vyjádřená v mm. Tato hodnota je použita jako jeden z výchozích parametrů při měření kontaktního úhlu.

3.2.3.2 Měření kontaktního úhlu (Contact angle measuring)

Princip tohoto měření je podobný jako v případě předchozího měření, odlišnost spočívá v nastavení výchozích parametrů. Vzorek je upnut do čelistí, nastavena poloha nádoby – tentokrát s kapalinou, jejíž kontaktní úhel s daným vzorkem nás zajímá, nastavení výchozích parametrů, odaretování čelistí a spuštění měřicího procesu. V první fázi měření se nádoba s kapalinou pohybuje konstantní rychlostí směrem nahoru do té doby než vzorek dosáhne zadané hloubky ponoru. Poté se její pohyb na 2s zastaví a následuje návrat do výchozí polohy. Při pohybu nádoby směrem nahoru je měřen postupující (advancing) úhel, při pohybu nádoby směrem dolů ustupující (receding) úhel. Naměřená data a grafické závislosti je možné exportovat do programů, které nám mohou posloužit pro další vyhodnocování.

Matematické zpracování naměřených dat

Naměřená data byla zpracována za pomoci programu Matlab. Použita byla grafická závislost síly na pozici vzorku s příslušnými hodnotami. Prvním krokem bylo vybrání úseku závislosti, který vykazoval přibližně lineární charakter. Tento úsek byl extrapolován metodou lineární regrese a byla určena hodnota regresní přímky v bodě $x = 0$ (tedy průsečík regresní přímky s osou y). Použitím vztahů:

$$F_X = \gamma_X \cos \Theta_X$$

$$F_{HEXAN} = \gamma_{HEXAN} \cos \Theta_{HEXAN}$$

a poměru F_X / F_{HEXAN} lze vyjádřit $\cos \Theta_X$ vztahem:

$$\cos \Theta_X = \frac{F_X \gamma_{HEXAN}}{F_{HEXAN} \gamma_X}.$$

Uvedený postup je v souladu se studií [13], která uvádí, že počáteční hodnoty kontaktních úhlů jsou racionální možností volby pro popis smáčivosti biomateriálů, jelikož berou v úvahu důležitost prvotních interakcí mezi biologickými kapalinami a biomateriály.

Uvedeným způsobem byly určeny kosiny kontaktních úhlů všech vzorků, a ty byly poté použity k výpočtům povrchových energií studovaných materiálů.

3.2.4 Obrazový analyzátor LUCIA G

Obrazový analyzátor LUCIA G je softwarový systém firmy Laboratory Imaging, který umožňuje zpracování a analýzu binárního nebo černobílého obrazu.

Analyzovaný objekt je představován množinou bodů. K zobrazení obrazu používá program 752×548 obrazových bodů. Proces počítačové prezentace obrazu spočívá v kódování obrazu, kdy je celý nasnímaný obraz rozčleněn na jednotlivé velmi malé obrazové elementy, tzv. pixely. Každý pixel je většinou ve tvaru obdélníku nebo čtverce a je prezentován rozměrem a číslem, které udává stupeň šedi daného mikroelementu (pixelu). U černobílého obrazu nabývá stupeň šedi jednotlivých pixelů hodnot <0;1>, pokud všechny pixely nabývají hodnot nula nebo jedna, pak se jedná o tzv. binární obraz, hodnoty v mezi jsou různé stupni šedi. U barevných obrazů je každý pixel prezentován vektorem, který udává trojici hodnot. Hodnoty prezentují zastoupení tří základních barev spektra (red, green, blue), jedná se tedy o tzv. RGB obrazy.

Vlastní obrazová analýza se skládá ze čtyř po sobě následujících kroků:

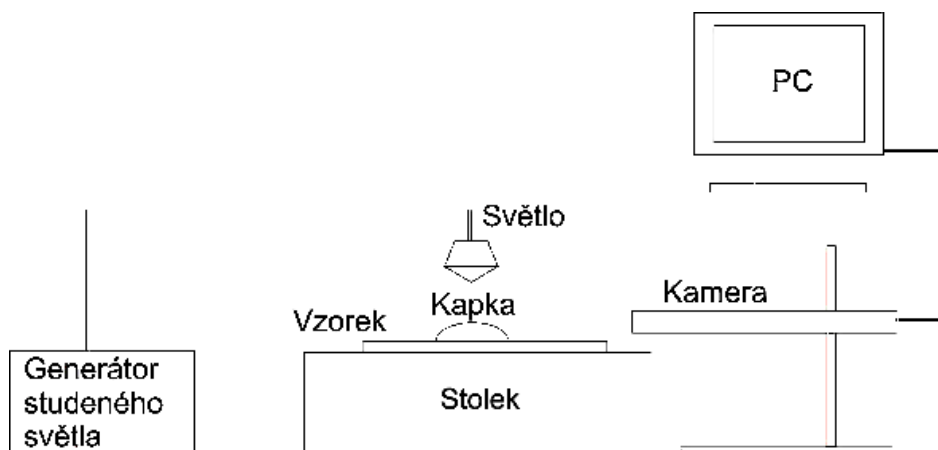
$$\text{snímání obrazu} \Rightarrow \text{transformace obrazu} \Rightarrow \text{segmentace} \Rightarrow \text{kvantifikace}$$

Snímání obrazu může být uskutečněno prostřednictvím kamery, scanneru, atd.. Sejmутý obraz je převeden do číslíkové formy a následuje transformace, která může být bodová, lokální, globální nebo vyššího stupně. Klíčovým krokem analýzy bývá segmentace, při níž dochází k oddělení obrazů na pozadí a objekty. Závěrečným krokem je kvantifikace, pomocí níž získáme námi požadované hodnoty (délku, obvod, plochu, úhel).

3.2.4.1 Měření kontaktního úhlu

Uspořádání experimentu je na obr. 10. Vzorek na podložním sklíčku byl umístěn na stolek. Z důvodu zaostření bylo třeba nastavit vhodnou vzdálenost stolku vůči kameře a seřídít osvětlení. Na povrchu vzorku byla vytvořena kapka a následovalo sejmutí a uložení sejmutého obrazu do paměti počítače. Kapky z destilované vody, formamidu a etylenglykolu byly tvořeny pomocí injekční stříkačky, kapky z glycerinu pomocí mikropipety.

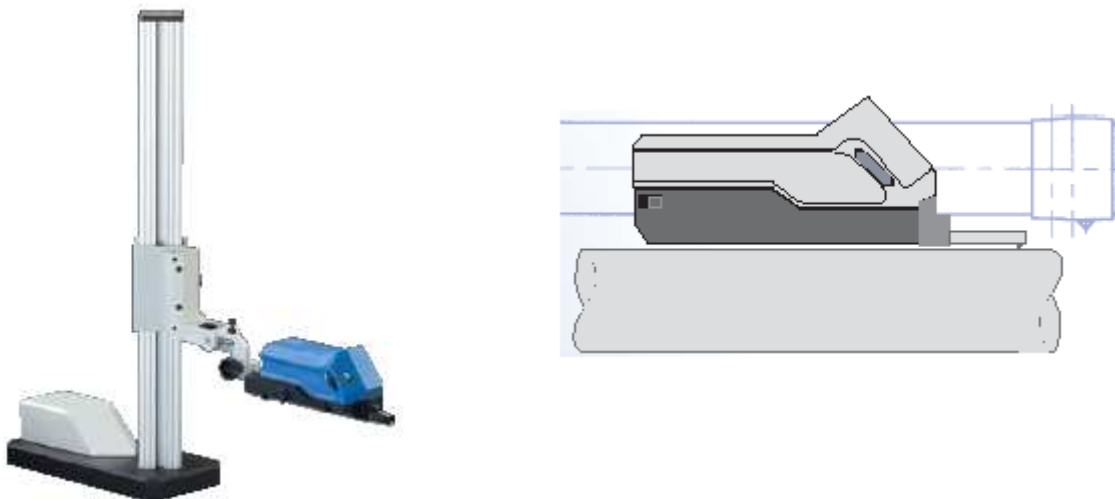
Sejmuté obrazy byly použity pro měření kontaktních úhlů. Nejprve byla vyvolána příslušná kalibrace příkazem kalibrace z nabídky měření, poté byla z nabídky měření vybrána funkce úhel. K určení úhlu byly použity dvě přímky, jednu představovala tečna k obrysu kapky v místě styku hranice kapky a vzorku, druhou povrch vzorku, na němž byla kapka vytvořena. Získané hodnoty kontaktních úhlů byly převedeny na kosiny a použity pro stanovení povrchových energií studovaných materiálů.



Obr. 10: Schéma experimentu s užitím OA Lucia G

3.2.5 Hommel Tester T500

Jedná se o měřicí zařízení firmy HOMMELWERKE sloužící k měření drsnosti a hloubky profilu.

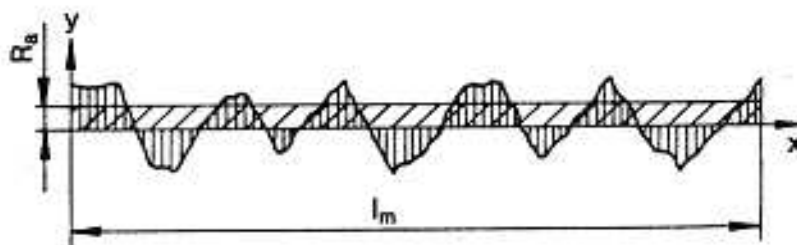


Obr. 11: Měřicí zařízení Hommel Tester T500

Definice jednotlivých parametrů drsnosti

- Parametr R_a - střední aritmetická odchylka – střední aritmetická hodnota absolutních hodnot úchylek profilu v rozsahu vyhodnocované délky l_m .

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{x=l_m} |y| dx$$

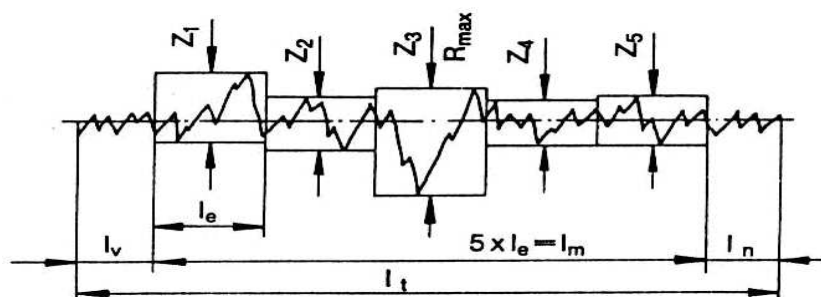


Obr. 12: Příčný profil povrchu – střední aritmetická odchylka R_a

- Parametr R_z - střední hloubka drsnosti – aritmetický průměr jednotlivých hodnot Z_i naměřených na pěti stejně velkých základních délkách filtrovaného profilu.

$$R_z = \frac{1}{5}(Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5)$$

- Parametr R_{max} - maximální jednotlivá hloubka drsnosti – největší z největších výšek nerovností profilu Z_i stanovených na pěti stejně velkých základních délkách.

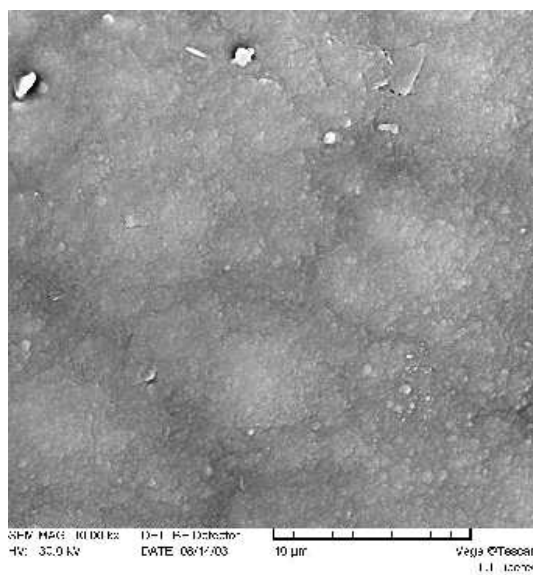
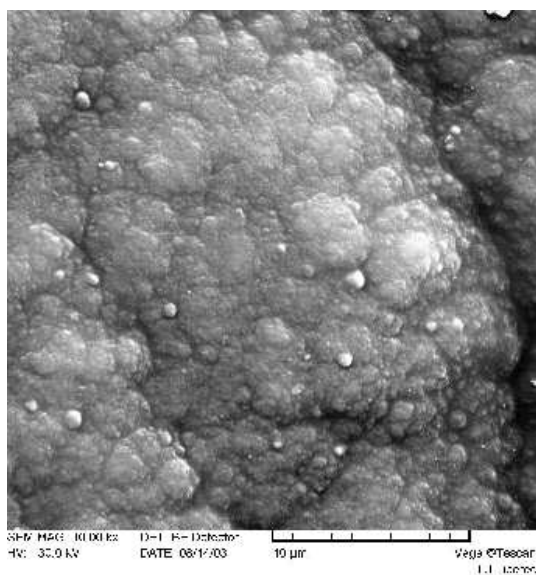


Obr. 13: Příčný profil povrchu – maximální jednotlivá hloubka drsnosti R_{max}

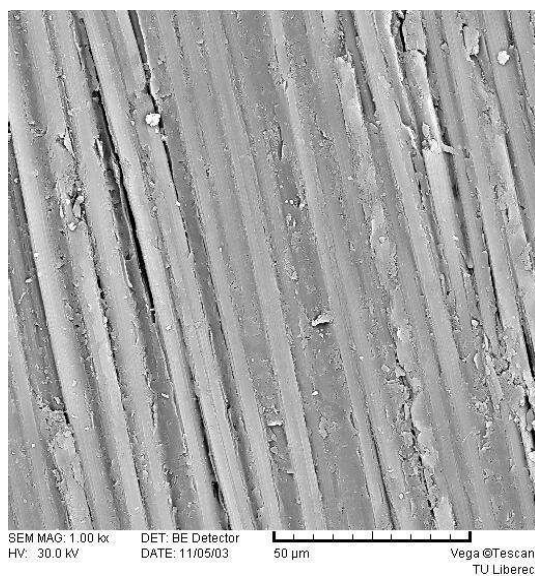
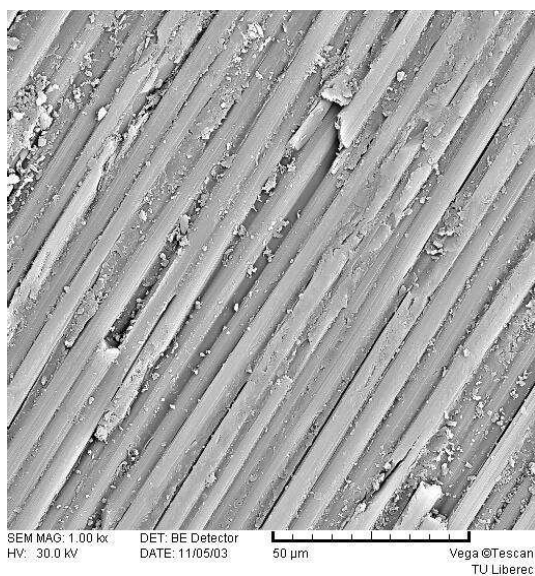
4 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

4.1 Vzhled povrchu studovaných materiálů

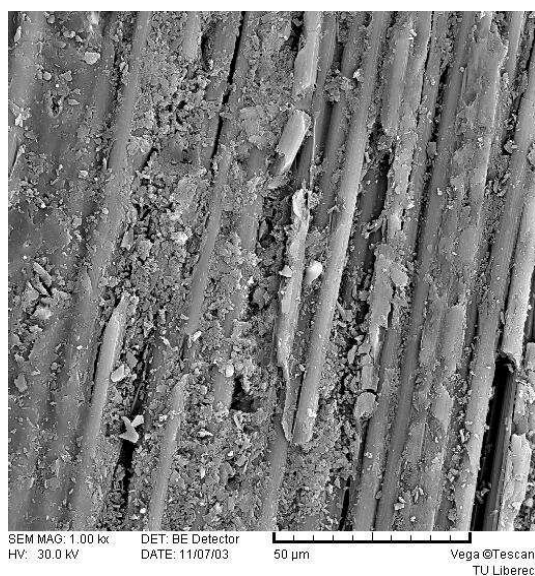
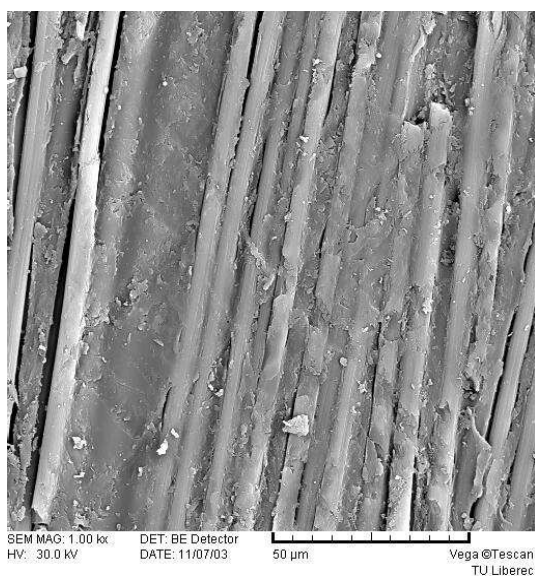
Vzhled povrchu studovaných kompozitních materiálů byl pozorován rastrovacím elektronovým mikroskopem Vega. Všechny materiály byly nejprve extrahovány v acetonu z důvodu odstranění nečistot a následně po dobu 60 minut sušeny v sušící komoře při teplotě 110 °C. I přesto je ze snímků patrné, že nebyly odstraněny všechny nečistoty. Použitá zvětšení se pro jednotlivé skupiny vzorků lišila. První dva snímky ilustrují vzhled povrchů vzorků první skupiny získané při 10 000-násobném zvětšení, zbývající snímky byly pořízeny při 1000-násobném zvětšení.



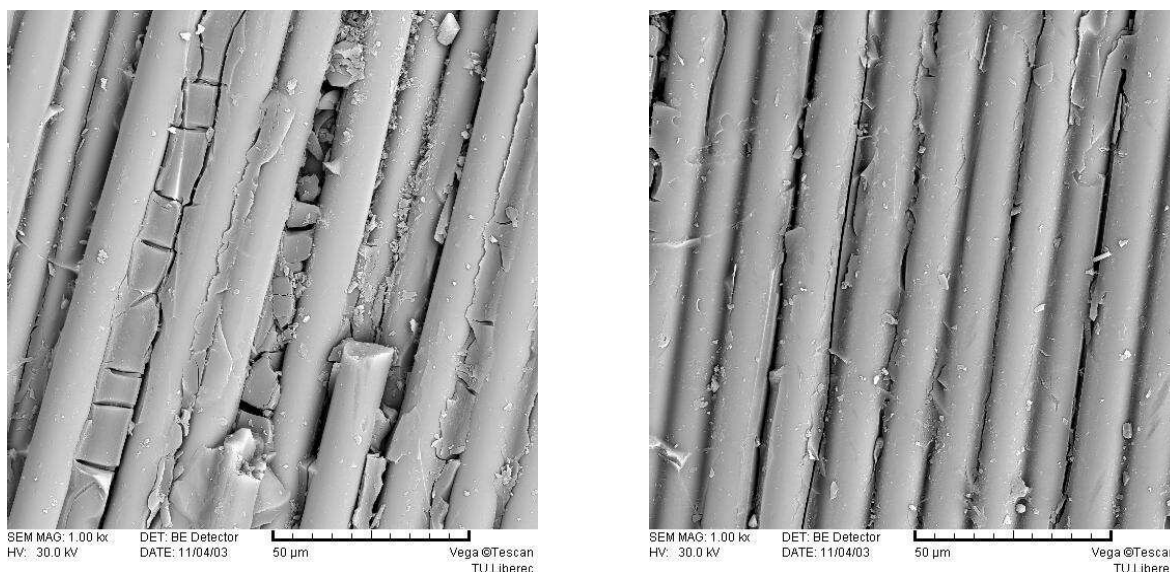
Obr. 14: 1. skupina vzorků



Obr. 15: 2. skupina vzorků



Obr. 16: 3. skupina vzorků



Obr. 17: 4. skupina vzorků

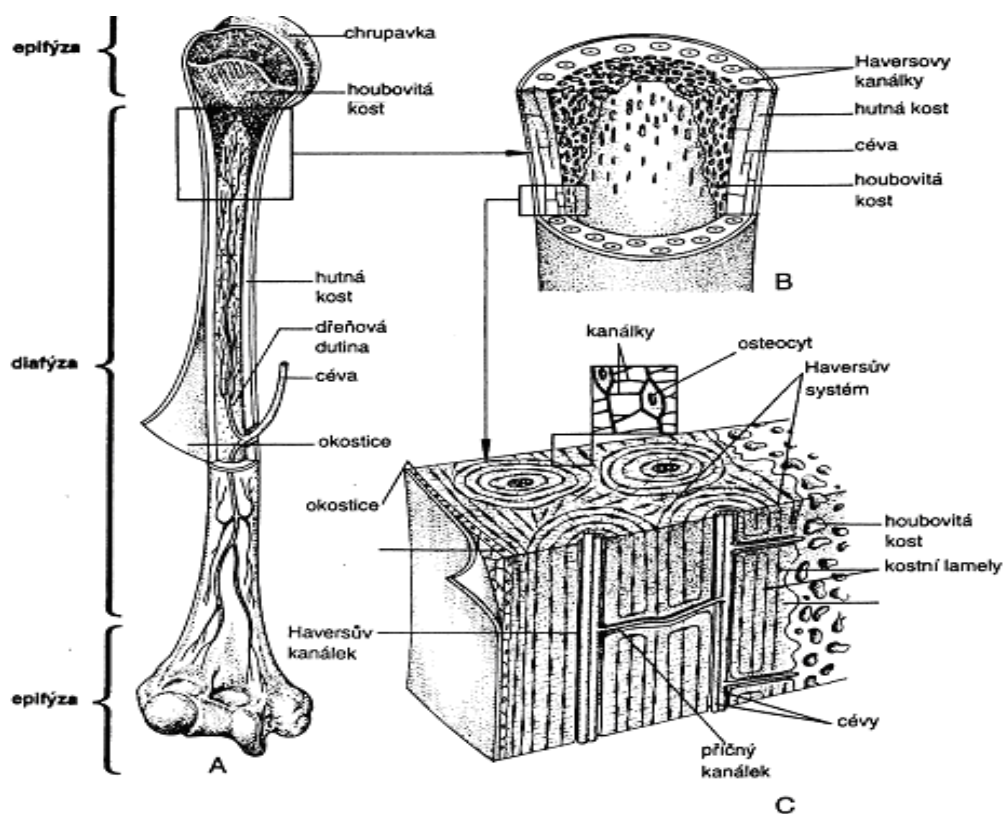
Vzhled povrchu vzorků první skupiny se naprosto liší od zbývajících skupin. Povrch je pokryt vrstvičkou pyrolytického uhlíku, který se aplikuje z důvodu zvýšení biokompatibility materiálu. Povrch svým vzhledem připomíná povrchovou strukturu „kvěťáku“. Je hrbatý, s různými prohlubněmi a výstupky.

Na povrchu vzorků zbývajících skupin se vyskytují místa s více či méně poškozenou matricí (popraskanou, vydrolenou), oblasti, kde došlo k částečnému či úplnému oddělení vláken od matrice a úseky s přetrženými vlákny. Lom u kompozitů uhlík-uhlík bývá křehký nebo pseudoplastický. V případě pseudoplastického lomu se trhлина šíří z matrice směrem k povrchu svazků vláken, postupuje podél nich, a tím dochází k oddělování vláken od matrice. Oddělení může být úplné a poté dochází k povytažení vlákna z matrice. V případě, že mezi vlákny existuje silná vazba, dochází k přetržení vlákna a lom se jeví jako křehký. Toto chování vyplývá z anizotropie mechanických vlastností, kdy pevnost ve směru vláken bývá mnohonásobně vyšší, než-li ve směru kolmém na vlákna. V případě vzorků druhé a třetí skupiny se průměr vláken pohybuje okolo 5 µm. Průměr vláken čtvrté skupiny je zhruba dvojnásobný, tedy okolo 10 µm. Velikost rýh patrných na povrchu je v rozměrech srovnatelných, tj. 5 – 10 µm.

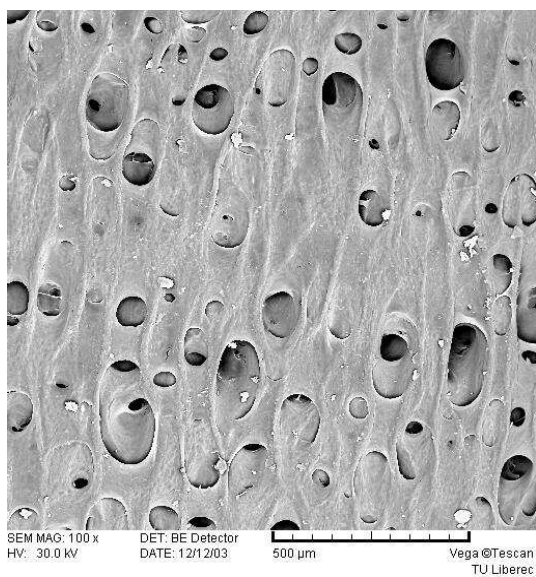
Na rastrovacím elektronovém mikroskopu byl studován i povrch biologického materiálu (jednalo se o kosti z kuřete). První skupinou byly kosti pouze mechanicky očištěné, druhou skupinu tvořily kosti, které byly z důvodu odstranění biologických zbytků extrahovány v 8 %-ním roztoku hydroxidu sodného po dobu 15 minut.

Následující odstavec pojednává o stavbě kosti. Kostní tkáň vychází sice ze stejného stavebního plánu jakou mají ostatní pojivové tkáně, ale její mezibuněčná složka převažuje a je

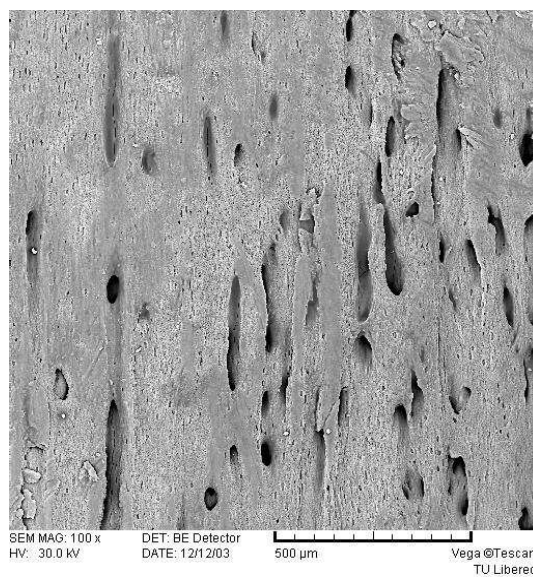
mineralizovaná solemi především vápníku (hydroxyapatitem) - je tak vedle skloviny nejtvrďší tkání těla. Krystalky solí se ukládají podle kolagenních vláken, důležitou roli v metabolismu solí v kosti hrají specifické glykoproteidy (např. osteonektin). Buněčná složka je tvořena především **osteoblasty** (uspořádanými vedle sebe na povrchu trámčů kostní tkáně) a **osteocyty** (uloženými v lakunách s četnými výběžky a oddělenými mezibuněčnou hmotou). Hlavním typem volných buněk kostní tkáně jsou pak **osteoklasty**, které jsou uloženy na povrchu kosti, mají několik jader a zřejmě se podílejí na odbourávání kostní matrix (mezibuněčné hmoty) při přestavbě (remodelaci) kostí. Zevní a vnitřní povrch kostní tkáně (resp. kosti) je pokryt hustým kolagenním vazivem (**periostem** neboli **okosticí**, a **endostem**). Periost je pevně připojen kolagenními vlákny, které pronikají do kostní hmoty (**Sharpeyova vlákna**). Podle stavby rozlišujeme **kompaktní** a **spongiózní kost**, jejichž součástí je tzv. **Haversův systém (osteony)**; významný pro stavbu kosti je způsob jejího vzniku a průběh **osifikace (desmogenní a chondrogenní - "diafyzární" a "epifyzární")**. Kostní tkáň je v neustálé přestavbě podle tlakových a tahových nároků na kost a také podle metabolických požadavků organismu (Ca, Mg a fosfátové ionty hrají důležitou roli v činnosti mnoha typů buněk, např. svalových a nervových).



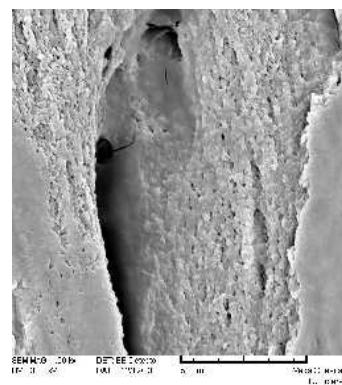
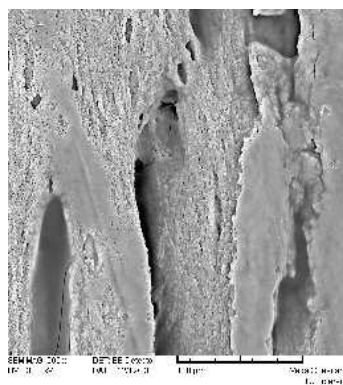
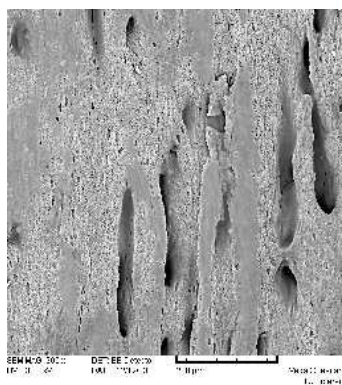
Obr. 18: A – dlouhá kost: celkový pohled a podélný řez; B, C – vnitřní organizace kosti



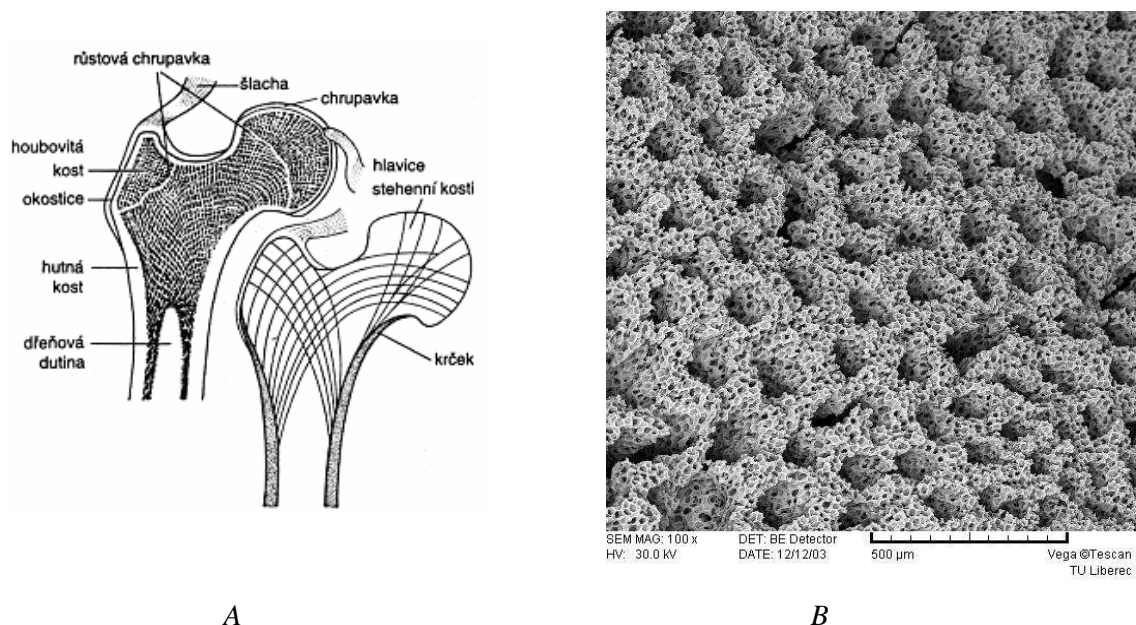
Obr. 19: Povrch mechanicky očištěné kosti



Obr. 20: Povrch kosti extrahované v NaOH



Obr. 21: Detailní pohled na strukturu kosti při zvětšení 200, 500, 1500

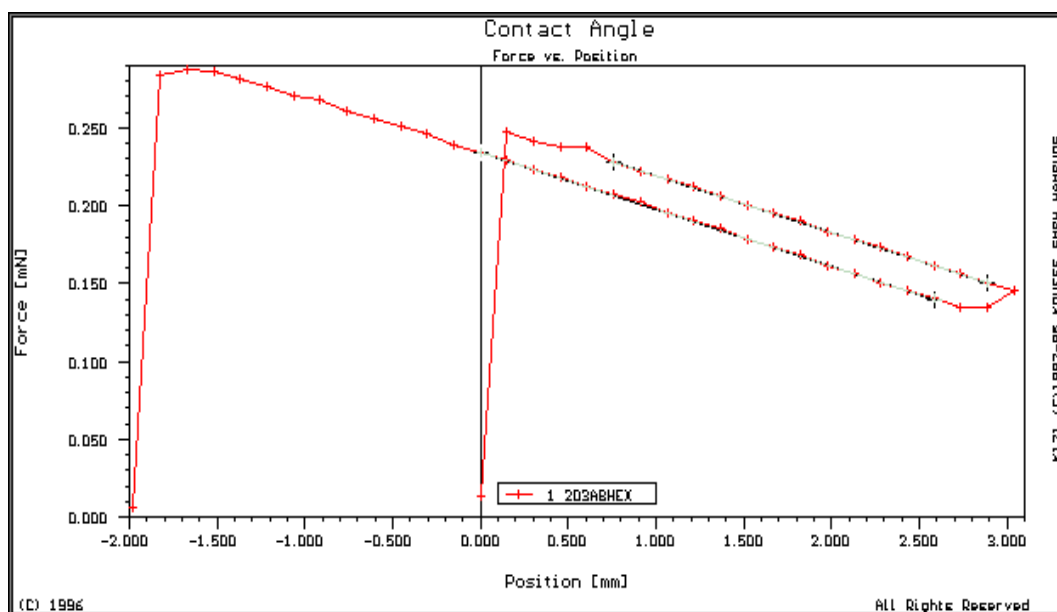


Obr. 22: A - Řez horní hlavicí kosti stehenní a schéma architektiky kosti; B – řez epifýzou získaný z REM Vega

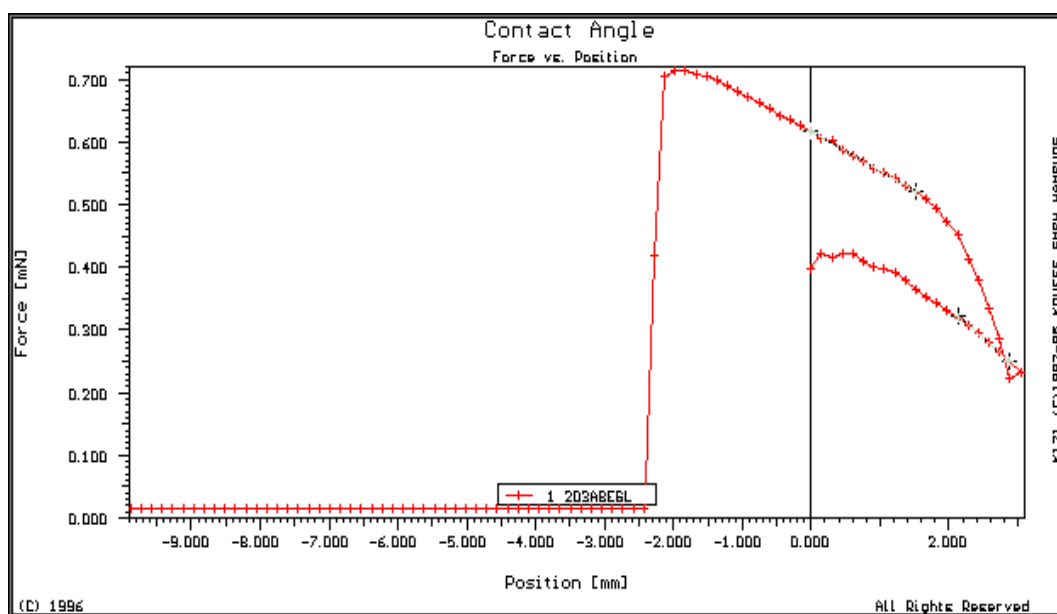
Z následujících snímků je patrné, že povrchová struktura kosti se diametrálně odlišuje od povrchové struktury kompozitních materiálů. Na snímku kosti pouze mechanicky očištěné je vidět vazivový obal, kterým je povrch kosti pokryt – tedy okostice. Extrahováním kosti v hydroxidů sodném se nám podařilo odstranit okostici a dostat se tudíž na vnitřní strukturu. Na obr. 20 a 21 je vidět místa, kde nedošlo k úplnému odstranění okostice. Získaný snímek 22B je opravdu názorným příkladem houbovitě kosti korespondující s obr.A..

4.2 Kontaktní úhel ze zařízení KRÜSS K12

Po spuštění měřicího procesu se nádoba s kapalinou pohybuje konstantní rychlostí směrem nahoru do té doby než vzorek dosáhne předem zadané hloubky ponoru, poté se její pohyb na 2 s zastaví z důvodu „zklidnění“ vzorku při obratu a následuje návrat do výchozí polohy. Při pohybu nádoby směrem nahoru je měřen postupující (advancing) úhel, při pohybu směrem dolů ustupující (receding) úhel. Řada modelových kapalin byla při tomto měření rozšířena o hexan (byl též použit pro měření obvodové smáčecí délky vzorků) a toluen, tedy o dvě kapaliny s nízkým povrchovým napětím, a to z důvodu potvrzení předpokladu, zda uvedené kapaliny smáčí povrch studovaných materiálů dokonale či nikoli. Pro srovnání je uvedena grafická závislost síly na pozici vzorku pro hexan jako plně smáčivou kapalinu a etylenglykol jako omezeně smáčivou kapalinu.



Obr. 23: Grafická závislost síly na pozici vzorku pro hexan



Obr. 24: Grafická závislost síly na pozici vzorku pro etylenglykol

Vzorek	Kapalina	$\cos \Theta$
1	Destilovaná voda	0,161
	Glycerin	-0,161
	Formamid	0,373
	Etylenglykol	0,354
2	Destilovaná voda	-0,049
	Glycerin	-0,327
	Formamid	0,166
	Etylenglykol	0,067

Vzorek	Kapalina	$\cos \Theta$
203A8	Destilovaná voda	0,002
	Glycerin	-0,22
	Formamid	0,4
	Etylenglykol	0,730
203B8	Destilovaná voda	0,076
	Glycerin	-0,179
	Formamid	0,126
	Etylenglykol	0,436

Tabulky 6, 7: Hodnoty kosinů kontaktních úhlů určených z měření na tenzometru KRÜSS K12

Vzorek	Kapalina	$\cos \Theta$
206A8	Destilovaná voda	-0,147
	Glycerin	-0,128
	Formamid	0,254
	Etylenglykol	0,586
206B8	Destilovaná voda	-0,306
	Glycerin	-0,298
	Formamid	0,19
	Etylenglykol	0,659

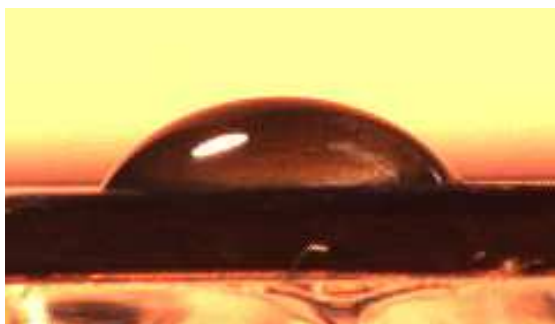
Vzorek	Kapalina	$\cos \Theta$
370/2	Destilovaná voda	-0,021
	Glycerin	0,264
	Formamid	0,168
	Etylenglykol	0,339
370/4	Destilovaná voda	0,112
	Glycerin	0,028
	Formamid	0,418
	Etylenglykol	0,697

Tabulky 8, 9: Hodnoty kosinů kontaktních úhlů určených z měření na tenzometru KRÜSS K12

4.3 Kontaktní úhel z OA Lucia G

Pracovní postup byl popsán v kapitole. Řada testovaných kapalin byla sestavena s ohledem na rozdílné hodnoty povrchových napětí. Vlastností, která byla zohledňována byla netěkavost, jelikož bylo důležité, aby nedocházelo v průběhu měření k odpařování kapek.

Při měření na obrazovém analyzátoru Lucia byla navíc použita jako modelová kapalina krevní plazma. Na obrázku je kapka krevní plazmy a kapka destilované vody. Pro představu: viskozita krevní plazmy je 1,5 – 2× větší než viskozita destilované vody.



Obr. 25: Kapka krevní plazmy (vlevo), kapka destilované vody (vpravo)

Vzorek	Kapalina	\bar{x} [-]	s [-]	IS
1	Destilovaná voda	0,49	0,054	0,415 – 0,564
	Glycerin	0,406	0,065	0,353 – 0,460
	Krevní plazma	0,559	0,112	0,488 – 0,630
	Formamid	0,763	0,054	0,689 – 0,823
	Etylenglykol	0,719	0,057	0,639 – 0,798
2	Destilovaná voda	0,440	0,139	0,327 – 0,553
	Glycerin	0,4038	0,063	0,353 – 0,455
	Krevní plazma	0,537	0,123	0,459 – 0,614
	Formamid	0,6525	0,083	0,570 – 0,736
	Etylenglykol	0,7035	0,119	0,607 – 0,800

Tabulka 10: Průměrné hodnoty, směrodatné odchylky a 95 %-ní intervaly spolehlivosti kontaktních úhlů určených z OA Lucia G

Vzorek	Kapalina	\bar{x} [-]	s [-]	IS
203A8	Destilovaná voda	0,548	0,152	0,496 - 0,601
	Glycerin	0,601	0,063	0,563 – 0,638
	Krevní plasma	0,781	0,047	0,754 – 0,809
	Formamid	0,861	0,040	0,836 – 0,887
	Etylenglykol	0,895	0,033	0,882 – 0,907
203B8	Destilovaná voda	0,539	0,077	0,501 – 0,577
	Glycerin	0,546	0,056	0,523 – 0,570
	Krevní plasma	0,696	0,057	0,666 – 0,726
	Formamid	0,752	0,089	0,698 – 0,807
	Etylenglykol	0,914	0,036	0,900 – 0,927

Tabulka 11: Průměrné hodnoty, směrodatné odchylky a 95 %-ní intervaly spolehlivosti kontaktních úhlů určených z OA Lucia G

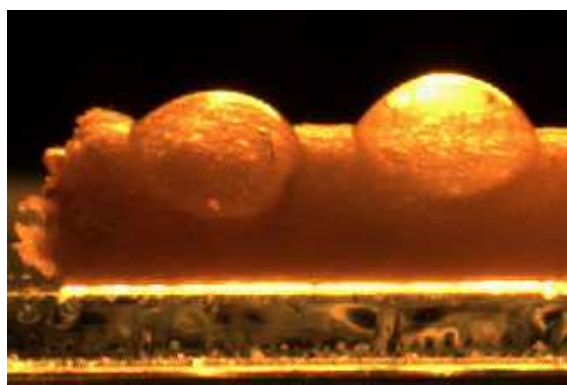
Vzorek	Kapalina	\bar{x} [-]	s [-]	IS
206A8	Destilovaná voda	0,333	0,229	0,237 – 0,430
	Glycerin	0,464	0,166	0,387 – 0,541
	Krevní plasma	0,536	0,047	0,510 – 0,563
	Formamid	0,87	0,071	0,835 – 0,905
	Etylenglykol	0,89	0,042	0,873 – 0,907
206B8	Destilovaná voda	0,592	0,081	0,551 – 0,634
	Glycerin	0,609	0,091	0,573 – 0,645
	Krevní plasma	0,562	0,125	0,474 – 0,651
	Formamid	0,809	0,127	0,763 – 0,854
	Etylenglykol	0,907	0,050	0,886 – 0,929

Tabulka 12: Průměrné hodnoty, směrodatné odchylky s a 95 %-ní intervaly spolehlivosti IS kontaktních úhlů určených z OA Lucia G

Vzorek	Kapalina	\bar{x} [-]	s [-]	IS
370/2	Destilovaná voda	0,63	0,059	0,604 – 0,655
	Glycerin	0,634	0,067	0,614 – 0,653
	Krevní plasma	0,821	0,038	0,803 – 0,839
	Formamid	0,826	0,104	0,774 – 0,878
	Etylenglykol	0,838	0,074	0,802 – 0,875
370/4	Destilovaná voda	0,454	0,187	0,384 – 0,524
	Glycerin	0,67	0,071	0,644 – 0,697
	Krevní plasma	0,796	0,056	0,771 – 0,821
	Formamid	0,891	0,016	0,879 – 0,902
	Etylenglykol	0,891	0,015	0,881 – 0,901

Tabulka 13: Průměrné hodnoty, směrodatné odchylky a 95 %-ní intervaly spolehlivosti kontaktních úhlů určených z OA Lucia G

Kromě již zmíněné biologické kapaliny (krevní plasmy) byl při měření na OA Lucia G studován také biologický materiál (kost). Použitou kapalinou pro stanovení kontaktního úhlu byla destilovaná voda. Získané hodnoty poskytly možnost srovnání se smáčením kompozitních materiálů.



Obr. 26: Kapka destilované vody na povrchu biologického materiálu

Biologický materiál	\bar{x} [-]	s [-]	IS
(kost)	0,489	0,017	0,465 – 0,512

Tabulka 14: Průměrná hodnota, směrodatná odchylka a 95 %-ní IS kosinu kontaktního úhlu pro destilovanou vodu určeného z OA Lucia G

Hodnoty kosinů kontaktních úhlů stanovených dynamickou a statickou metodou se liší. Možná vysvětlení mohou být následující:

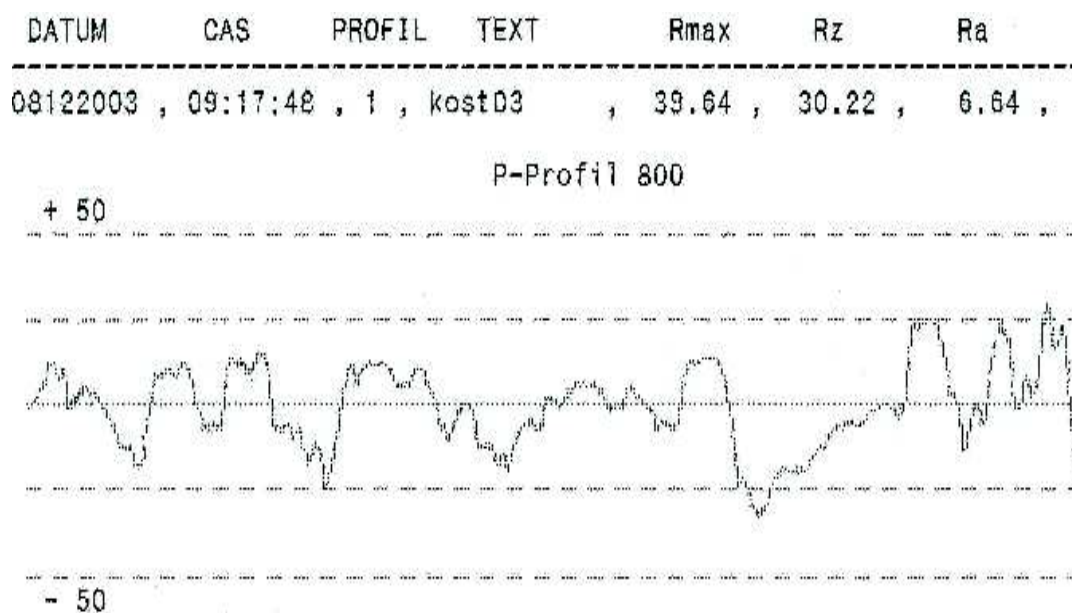
- kontaktní úhel mohou ovlivnit stopy látek, jimiž je povrch znečištěn,
- tuhé povrchy obvykle dobře adsorbují vzduch, adsorbovaný vzduch rozestírání kapaliny na tuhém tělese zpomaluje, jelikož vytěsnění vzduchu z povrchu a ustavení rovnovážného úhlu smáčení vyžaduje určitý čas,
- smáčení tuhých látek může být ovlivněno drsností povrchu.

Hodnota kosinu kontaktního úhlu se v případě krevní plazmy téměř u všech materiálů pohybuje okolo 0,8. Leží tedy mezi glycerinem a formamidem.

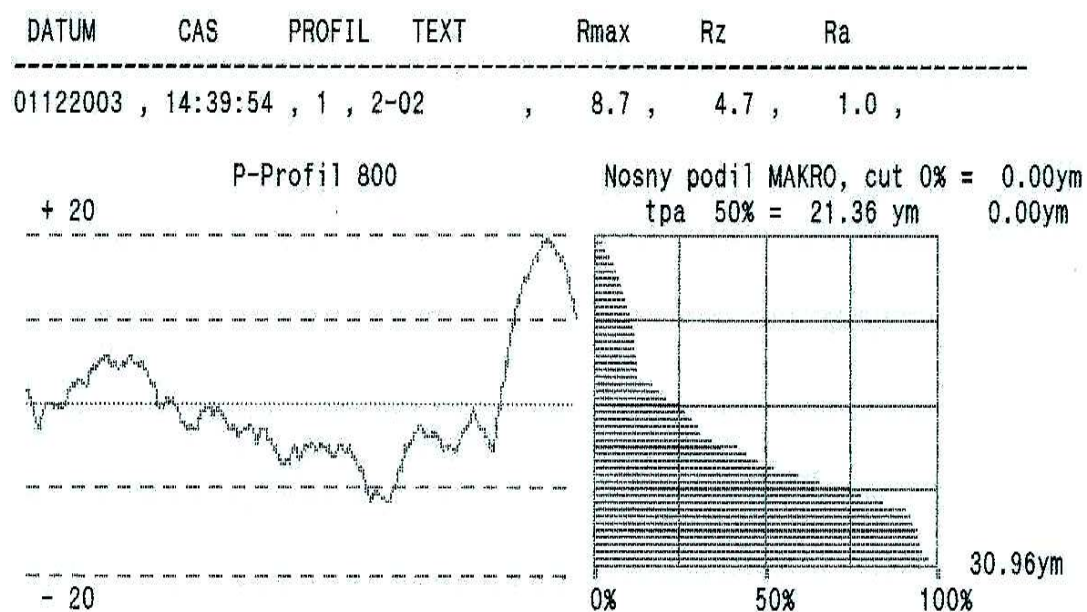
Je nutné poznamenat, že smáčivost povrchu biomateriálu určuje částečně jeho krevní kompatibilitu (kontakt krve s biomateriály např. cévním štěpem nebo umělými srdečními chlopněmi může vyvolat zánět nebo trombotické efekty), která je vedle smáčivosti ovlivněna specifickým chemickým složením povrchu.

4.4 Měření drsnosti

Drsnost povrchu kompozitních materiálů a biologického materiálu byla měřena pomocí přístroje Hommel Tester T500. U vzorků druhé, třetí a čtvrté skupiny byla stanovena drsnost ve směru rovnoběžném s orientací vláken a ve směru kolmém na orientaci vláken. U vzorků první skupiny, jejichž povrch je pokryt vrstvičkou pyrolytického uhlíku, a tudíž zde nelze určit směr orientace vláken, byla proměřena drsnost pouze v jenom směru.



Obr. 27: Profilový diagram povrchu biologického materiálu



Obr. 28: Profilový diagram povrchu kompozitního materiálu

Vzorek	$R_{a }$ [μm]	$R_{a\perp}$ [μm]	$R_{Z }$	$R_{Z\perp}$	$R_{\text{max} }$	$R_{\text{max}\perp}$
1	1,45	-	7,13	-	11,63	-
2	1,1	-	5,58	-	9,93	-
203A8	0,96	1,20	5,57	8,61	11,53	10,47
203B8	0,58	1,16	3,61	7,62	4,77	12,86
206A8	0,67	1,40	3,58	9,94	5,04	12,76
206B8	0,82	1,07	4,40	7,24	5,1	12,05
370/2	1,33	2,26	6,59	15,60	9,59	19,56
370/4	0,72	2,60	4,59	14,98	10,04	20,52
Kost	4,81	-	24,33	-	35,3	-

Tabulka 15: Hodnoty drsnosti: $R_{a||}$ - drsnost měřená ve směru rovnoběžném s orientací vláken, $R_{a\perp}$ - drsnost měřená ve směru kolmém na orientaci vláken

Drsnost povrchu studovaných kompozitních materiálů je ve srovnání s povrchovou drsností kosti znatelně nižší. Otázkou je, zda je to dobré či naopak.

Je známo, že morfologie povrchu hraje při interakcích buňka-substrát významnou roli. Na uhlíkových kompozitech, jejichž povrch byl uměle zdrsňen, se buňky hladkého svalstva natáčely ve směru podélných rýh. Snížení drsnosti se příznivě projevilo na zvýšení adheze buněk. Drsnost zvyšuje hodnotu kontaktního úhlu a materiál se stává více hydrofobním. Naopak bylo publikováno i zhoršení adhezních vlastností v souvislosti s drsností povrchu [3]. Z uvedených skutečností je zřejmé, že výsledky týkající se vlivu drsnosti na chování buněk se liší pro různé substráty i použité buňky. Vysvětlením může být skutečnost, že nezáleží pouze na velikosti a vzdálenosti povrchových nerovností (topografii), ale také na jejich tvaru (morfologii). Další příčinou rozporuplných pozorování může být skutečnost, že některé buňky jsou považovány za „rugofilní“ – tedy drsnomilné (např. makrofágy), jiné naopak za „rugofobní“ (např. fibroblasty).

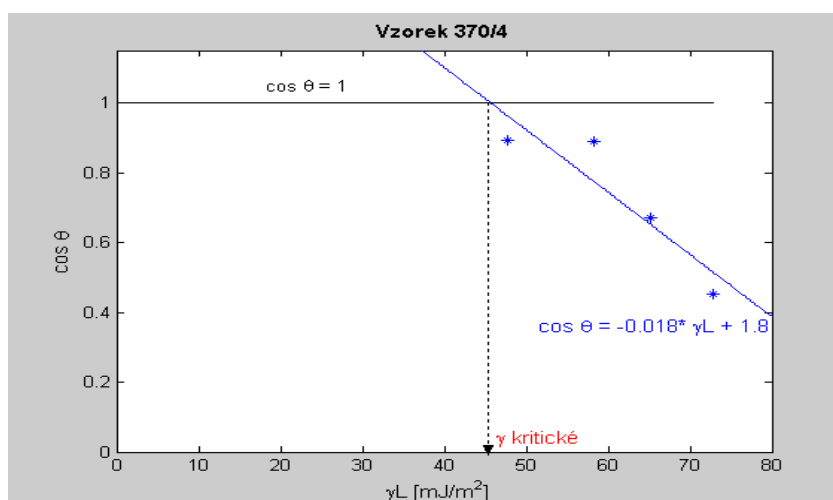
4.5 Určení povrchové energie

K určení povrchové energie kompozitních materiálů byly použity kontaktní úhly získané jednak z tenzometru KRÜSS K12, jednak z OA Lucia G. Z tenzometru KRÜSS K12 se jednalo o

postupující (advancing) kontaktní úhly, jelikož dle [14] charakterizují nerovnovážné soustavy a jsou vhodným parametrem pro výpočty povrchových energií.

4.5.1 Zismanova metoda

Určení kritické povrchové energie γ_C vychází ze závislosti kosinu kontaktního úhlu $\cos \Theta$ na povrchovém napětí kapaliny γ_L , o které Zisman předpokládá, že má lineární charakter. Do grafu vyneseme body, jejichž x-ová souřadnice se rovná povrchovému napětí kapaliny a y-ová kosinu kontaktního úhlu. Získanými body proložíme regresní přímku a určíme její průsečík s přímkou $\cos \Theta = 1$. Spustíme svislici z průsečíku na osu x a odečteme hodnotu kritické povrchové energie γ_C .



Obr. 29: Příklad určení kritické povrchové energie dle Zismana

Vzorek	γ_c [mJ/m ²]	
	KRÜSS K12	OA Lucia G
1	20,6	40,9
2	20,6	38,2
203A8	24,5	43,1
203B8	21,3	41,7
206A8	22,9	46,2
206B8	24,9	41,4
370/2	20,8	33,2
370/4	24,4	45,7

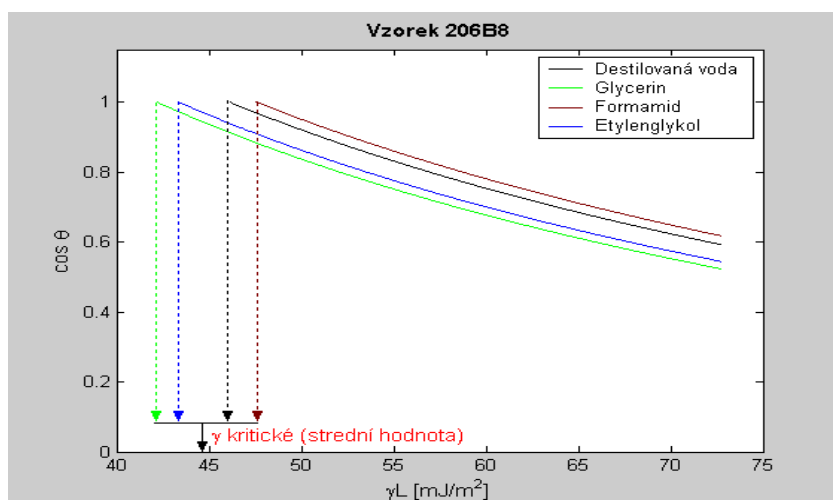
Tabulka 16: Kritické povrchové energie dle Zismana

4.5.2 Girifalcova a Goodova metoda

Na základě známých hodnot povrchového napětí kapaliny a kontaktního úhlu lze kritickou povrchovou energii určit z následující rovnice:

$$\gamma_c = \frac{1}{4} \gamma_L (1 + \cos \Theta)^2.$$

Z povrchových napětí kapalin a jejich kontaktních úhlů s danými materiály byly dle výše uvedené rovnice vypočítány kritické povrchové energie materiálů. Jelikož modelovou řadu kapalin tvořily čtyři kapaliny, získali jsme čtyři hodnoty kritických povrchových energií pro každý materiál. Výsledná hodnota kritické povrchové energie pak byla stanovena aritmetickým průměrem těchto čtyřech hodnot.



Obr. 30: Příklad grafické závislosti kosinu kontaktního úhlu $\cos \Theta$ na povrchovém napětí kapaliny γ_L dle Girifalca a Gooda

Vzorek	$\gamma_c \pm s \text{ [mJ/m}^2\text{]}$	
	KRÜSS K12	OA Lucia G
1	$21,3 \pm 6,9$	$38,3 \pm 5,7$
2	$11,4 \pm 6,7$	$36,0 \pm 3,4$
203A8	$23,1 \pm 11,3$	$45,7 \pm 3,9$
203B8	$18,8 \pm 5,8$	$42,67 \pm 2,5$
206A8	$19,6 \pm 8,4$	$40,2 \pm 8,3$
206B8	$17,6 \pm 11,7$	$44,8 \pm 2,5$
370/2	$21,2 \pm 3,6$	$45,2 \pm 4,0$
370/4	$25,8 \pm 7,5$	$44,7 \pm 5,7$

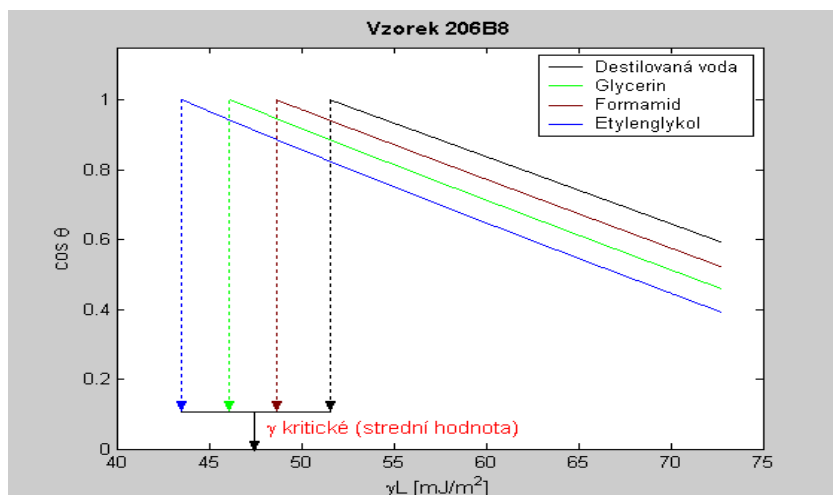
Tabulka 17: Kritické povrchové energie dle Girifalca a Gooda

4.5.3 Neumannova metoda

Při aplikaci této metody jsme použili rovnici:

$$\cos \Theta = -1 + 2 \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_L} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-0,0001247(\gamma_L - \gamma_s)^2},$$

kteřá byla položena rovna nule. Řešení spočívalo v dosazení hodnot $\cos \Theta$ a γ_L a postupném dosazování za γ_C v předpokládaném rozsahu hodnot po 0,01 mJ/m². Grafickým vynesemím závislostí funkcí a v místě jejich průsečíku s osou x pak byla určena hodnota γ_C .



Obr. 31: Příklad grafické závislosti kosinu kontaktního úhlu $\cos \Theta$ na povrchovém napětí kapaliny γ_L dle Neumanna

Vzorek	$\gamma_C \pm s$ [mJ/m ²]	
	KRÜSS K12	OA Lucia G
1	27,9 ± 7,1	42,3 ± 5,6
2	21,1 ± 6,5	40,5 ± 4,2
203A8	29,2 ± 8,4	47,4 ± 3,7
203B8	25,6 ± 5,5	45,8 ± 2,7
206A8	26,2 ± 5,0	44,1 ± 5,0
206B8	23,6 ± 8,6	47,5 ± 3,4
370/2	28,1 ± 4,0	47,7 ± 5,2
370/4	32,1 ± 4,5	47,5 ± 4,1

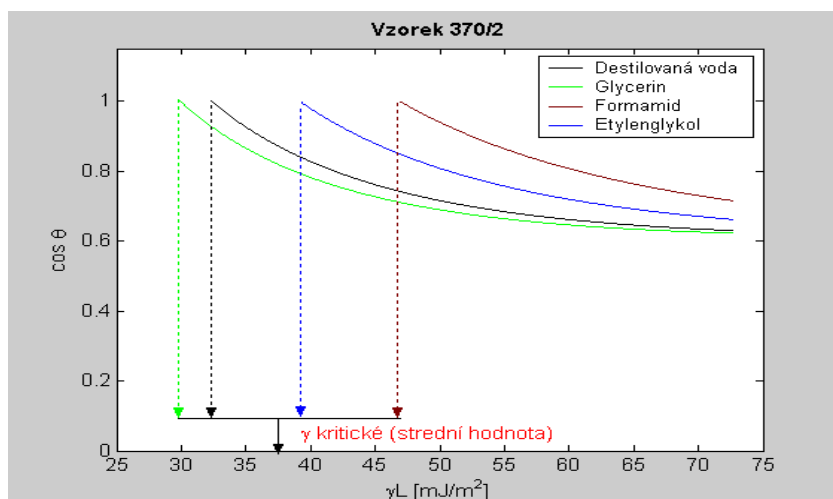
Tabulka 18: Kritické povrchové energie dle Neumanna

6.5.4 Wuova metoda

Při použití této metody jsme vycházeli z rovnice:

$$\cos \Theta = 1 + (\gamma_c^{0,5} / \gamma_L^{1,5})(\gamma_c - \gamma_L),$$

kterou jsme řešili přibližnou metodou, a to následujícím postupem: rovnici jsme položili rovnou nule a postupným dosazováním za γ_c v předpokládaném rozsahu hodnot jsme určili hodnotu v bodě $y = 0$ (tedy průsečík křivky s osou x), která nám udala hodnotu kritického povrchového napětí γ_c .



Obr. 32: Příklad grafické závislosti kosinu kontaktního úhlu $\cos \Theta$ na povrchovém napětí kapaliny γ_L dle Wua

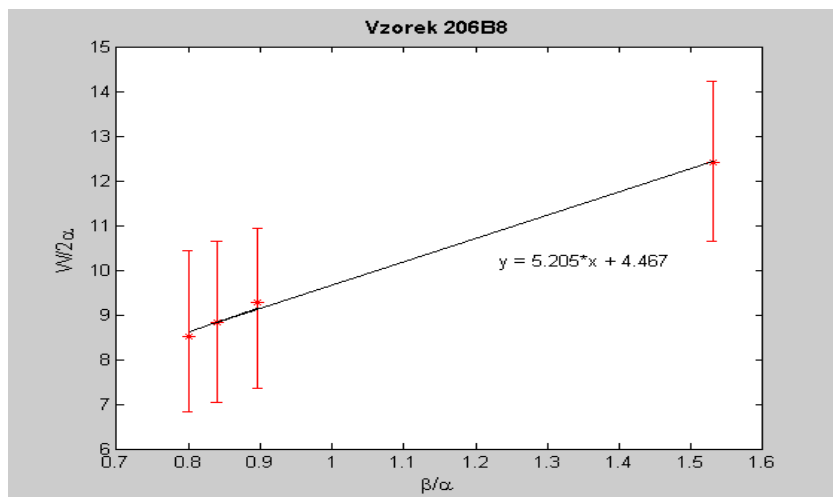
Vzorek	γ_s [mJ/m ²]
1	$36,5 \pm 7,7$
2	$29,9 \pm 0,2$
203A8	$45,9 \pm 5,0$
203B8	$42,2 \pm 1,7$
206A8	$46,1 \pm 5,6$
206B8	$43,6 \pm 1,8$
370/2	$37,0 \pm 7,6$
370/4	$43,4 \pm 7,6$

Tabulka 19: Kritické povrchové energie dle Wua

4.5.5 Kaelbleho metoda

V literatuře [13] je uváděno, že zvolená řada kapalin použitých pro určení složek povrchového napětí z hodnot kontaktních úhlů, by měla splňovat určitá kritéria; např. jedna z kapalin by měla být čistě van der Waalsovského typu, zatímco ostatní by měly být bipolární. Zvolená řada modelových kapalin tento požadavek splňuje.

Nejprve jsme vypočítali adhezní práci W_A ze vztahu $W_A = \gamma_L(1 + \cos \Theta)$ a mocninné kořeny disperzní a polární složky kapaliny α_L, β_L . Do grafu jsme poté vynesli poměr $W_A / 2\alpha_L$ v závislosti na β_L / α_L a metodou lineární regrese určili regresní přímku s rovnicí $y = ax + b$, kde a^2 nám určilo polární složku pevné látky a b^2 disperzní složku pevné látky. Výslednou povrchovou energii pevné látky jsme pak získali z rovnice $\gamma_{sv} = \gamma_{sv}^d + \gamma_{sv}^p$.



Obr. 33: Určení povrchové energie dle Kaelbleho

Vzorek	Kapalina	W_A [mJ]	$W_A/2\alpha_L$ [-]
1	Destilovaná voda	108,4	11,6
	Glycerin	90,0	7,7
	Formamid	102,8	9,0
	Etylenglykol	83,0	7,7
2	Destilovaná voda	104,8	11,2
	Glycerin	89,8	7,7
	Formamid	96,3	8,5
	Etylenglykol	82,3	7,6

Tabulka 20: Adhezní práce W_A a poměr $W_A/2\alpha_L$ potřebné pro výpočet povrchové energie dle Kaelbleho

Vzorek	Kapalina	W_A [mJ]	$W_A/2\alpha_L$ [-]
203A8	Destilovaná voda	112,7	12,1
	Glycerin	102,5	8,9
	Formamid	108,5	9,6
	Etylenglykol	91,5	8,4
203B8	Destilovaná voda	112,0	12,0
	Glycerin	99,0	8,5
	Formamid	102,2	9,0
	Etylenglykol	92,4	8,5

Tabulka 21: Adhezní práce W_A a poměr $W_A/2\alpha_L$ potřebné pro výpočet povrchové energie dle Kaelbleho

Vzorek	Kapalina	W_A [mJ]	$W_A/2\alpha_L$ [-]
206A8	Destilovaná voda	97,05	10,391
	Glycerin	93,696	8,036
	Formamid	109,004	9,595
	Etylenglykol	91,268	8,430
206B8	Destilovaná voda	115,919	12,411
	Glycerin	102,982	8,832
	Formamid	105,447	9,282
	Etylenglykol	92,127	8,51

Tabulka 22: Adhezní práce W_A a poměr $W_A/2\alpha_L$ potřebné pro výpočet povrchové energie dle Kaelbleho

Vzorek	Kapalina	W_A [mJ]	$W_A/2\alpha_L$ [-]
370/2	Destilovaná voda	118,635	12,702
	Glycerin	104,544	8,966
	Formamid	106,456	9,371
	Etylenglykol	88,775	8,200
370/4	Destilovaná voda	105,844	11,332
	Glycerin	106,906	9,169
	Formamid	110,222	9,703
	Etylenglykol	91,340	8,437

Tabulka 23: Adhezní práce W_A a poměr $W_A/2\alpha_L$ potřebné pro výpočet povrchové energie dle Kaelbleho

Vzorek	γ_s^d [mJ/m ²]	γ_s^p [mJ/m ²]	γ_s [mJ/m ²]
1	27,0	13,9	40,9
2	23,8	14,4	38,2
203A8	24,6	21,9	46,5
203B8	20,8	23,6	44,4
206A8	41,4	6,9	48,4
206B8	20,0	27,1	47,1
370/2	16,0	32,7	48,7
370/4	38,7	11,5	50,2

Tabulka 24: Složky povrchové energie γ_s^d , γ_s^p a výsledné povrchové energie γ_s dle Kaelbleho

4.6 Porovnání smáčivosti kompozitních materiálů a uhlíkových vláken

V rámci diplomové práce byla provedena pouze orientační studia smáčivosti uhlíkových vláken. Přímé měření dynamického úhlu smáčení na aparatuře bylo velmi nepřesné, jelikož smáčecí síly se pro jednotlivá vlákna pohybovaly pod citlivostí přístroje 10-5 N.

Z uvedeného důvodu používám pro porovnání smáčecích vlastností kompozitních materiálů a uhlíkových vláken data z předchozích prací na KTM, ve kterých byly měřeny úhly smáčení kapek glycerinu na uhlíkových vláknech firmy AKZO [15].

Vlákno	\bar{x} [-]	s [-]
UTS 5631	0,8289	0,0597
IMS 5131	0,7839	0,0669

Tabulka 25: Hodnoty kosinů kontaktních úhlů pro glycerin

Ze středních hodnot kosinů kontaktních úhlů byly stanoveny kritické povrchové energie dle Girifalca a Gooda, Wu a Neumanna.

Vlákno	γ_c [mJ/m ²]		
	Girifalco a Good	Wu	Neumann
UTS 5631	53,0	51,3	54,7
IMS 5131	50,4	47,6	52,6

Tabulka 26: Hodnoty kritické povrchové energie určené ze smáčení vláken glycerinem

Povrch vláken vykazuje díky pravidelné přítomnosti funkčních skupin (karbonylová, karboxylová) mírně vyšší povrchovou energii ve srovnání s karbonizovanými a pyrolyzovanými

kompozitními materiály. Vysvětlení této skutečnosti spočívá pravděpodobně v tom, že při tepelném zpracování se množství funkčních skupin na vláknech sníží a energetická místa na pyrolyzovaném pojivu nestačí tento úbytek nahradit [16].

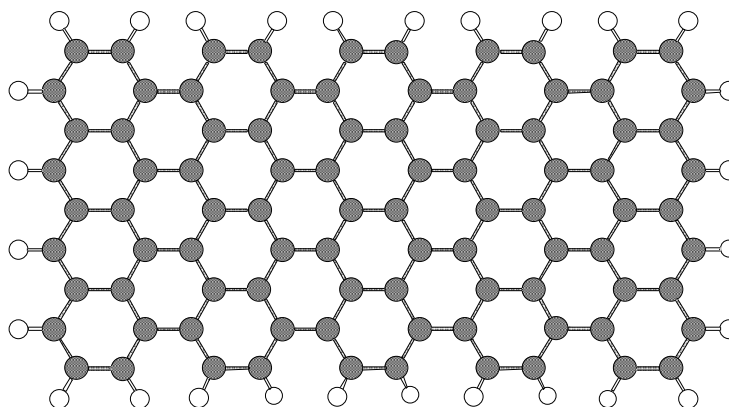
4.7 Diskuse možností chemických interakcí na povrchu biokompozitů

Abychom mohli posoudit interakce na povrchu materiálů používaných pro bioaplikace, je třeba pohledy na reagující povrchy převést do molekulárních rozměrů.

Jak si představujeme povrch biomateriálů v molekulárním měřítku:

Studované kompozitní materiály jsou buďto C/C kompozity nebo kompozity Nextel/pyrolyzovaný polysiloxan. C/C kompozity se skládají z uhlíkových vláken a uhlíkové matrice. Povrch uhlíkových vláken je podrobně popsán [15].

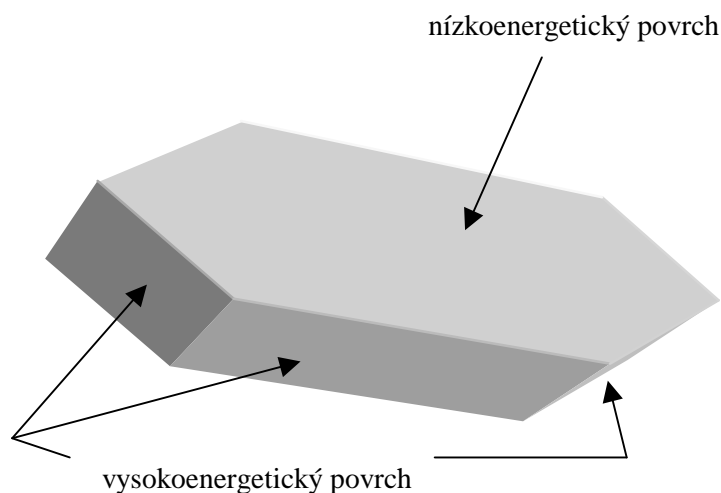
Uhlíková vlákna vykazují ve své struktuře turbostraticky uspořádané grafenové pásy složené z uhlíkových atomů v hybridizaci sp^2 . Na povrch vystupují grafenové roviny orientované většinou souběžně s rovinou povrchu vláken. Můžeme tedy předpokládat, že povrch uhlíkových vláken je z větší části tvořen π -elektronovými systémy grafenových rovin a zčásti též koncovými ("rohovými") uhlíky grafenových pásů s jedním nevysyceným sp^2 orbitalem. Tuto situaci zjednodušeně zachycuje následující obrázek.



Obr.34: Schéma grafenové roviny s koncovými uhlíky (plné kroužky znázorňují atomy uhlíku, prázdné nevysycený orbital)

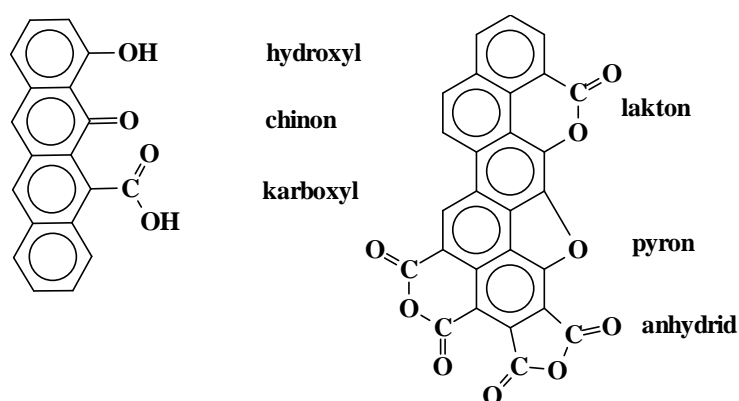
Zatímco π -elektronové systémy se vyznačují odpuzivými silami, nevysycený koncový orbital sp^2 přitahuje okolní molekuly k vytvoření chemické vazby.

Hodnoty uvedených povrchových energií byly zjišťovány na monokrystalu grafitu [17] a jejich nesoulad s energiemi vazby lze vysvětlit tím, že jsou koncové sp^2 vazby obsazeny komplexy s molekulami kyslíku a dalších plynů ze vzduchu.



Obr. 35: Povrchové energie na monokrystalu grafitu

Hodnota povrchové energie hladkých povrchů uhlíkových vláken se blíží ke 30 mJ/m^2 a tato hodnota je nízká pro adhezi s polymerními pojivy, především epoxidovými pryskyřicemi, které jsou nejběžnější matricí v polymer-uhlíkových kompozitech. Proto je povrch uhlíkových vláken opatrně oxidován tak, aby na něm zůstaly chemické funkční skupiny, které zvýší povrchovou energii uhlíkových vláken a zároveň svou reaktivitou umožní vazbu pryskyřic.



Obr. 36: Funkční skupiny na uhlíkových vláknech

nevazebná interakce	příklad	energie v kJ/mol
disperzní síly	$-\text{CH}\dots\text{HC}-$	0,11
iontové interakce	$-\text{COO}^- \dots \text{H}_3\text{N}^+ -$	21
dipól-dipólová interakce	$>\text{C}=\text{O} \dots \text{O}=\text{C}<$	1,2
vodíková vazba v ledu	$-\text{OH}\dots\text{O}<$	17
polypeptidy	$>\text{NH}\dots\text{O}=\text{C}<$	12
hydrofobní π - π interakce	mezi benzenovými jádry	10

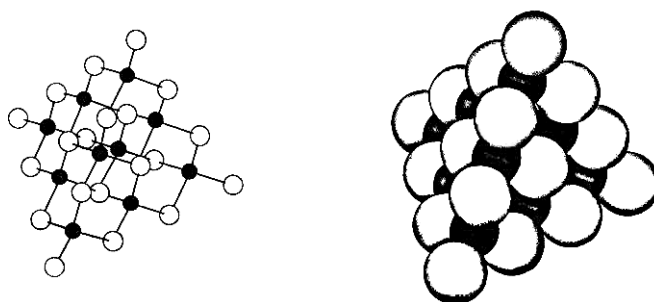
Diagram illustrating the classification of chemical interactions:

- nevazebné interakce** (non-covalent interactions)
 - Van der Waalsovy síly
 - vodíkové můstky
 - disperzní síly (London)
 - dipól - dipólová interakce (Keesom)
 - dipól - indukovaný dipól (Debye)
 - ion - indukovaný dipól
- vazebné interakce** (covalent interactions)
 - kovalentní vazba
 - iontová vazba

The diagram is structured as a flowchart with boxes and arrows. The left side is headed 'nevazebné interakce' and the right side 'vazebné interakce', separated by a plus sign. Arrows point down from each header to its respective list of interaction types.

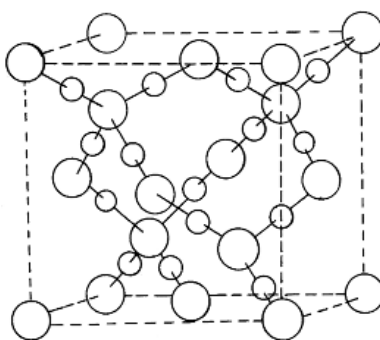
Materiály s polysiloxanovou karbonizovanou maticí mají komplikovanější složení a tím také složitější poměry na povrchu. Vláknem Nextel 720 je v podstatě kombinace oxidu hlinitého a křemičitanu hlinitého (mullitu), matrice obsahuje elementární systém $[\text{Si} - \text{C} - \text{O}]$.

Znamená to tedy, že povrch může obsahovat uvedené prvky v teoretických vazebných kombinacích. Předpokládáme, že se jedná o karbid křemičitý ve sklovité struktuře oxidu křemičitého, pravděpodobně s rozpuštěným elementárním uhlíkem. Z materiálů dříve studovaných na TUL se tomuto složitému systému nejvíce blíží vlákno Nicalon. Nicalon obsahuje cca z 80% strukturu β -SiC. Jedná se o prostorový polymer obdobný diamantu [19].



Obr. 37: Struktura SiC (světlé kroužky znázorňují křemík, tmavé uhlík)

β -SiC krystaluje v kubické soustavě s mřížkovým parametrem $a = 435,02 \text{ pm}$ [20]. Na základě porovnání se strukturou diamantu [21] můžeme vypočítat délku vazby Si-C, která by měla být $188,37 \text{ pm}$. Zbývajících téměř 20% Nicalonu tvoří sklovitá prostorová polymerní struktura SiO_2 [22].



Obr. 38: Schéma struktury SiO_2

Povrch Nicalonu by tedy mohl obsahovat povrchové atomy Si a C s jednou nevysyceným orbitalem sp^3 a skupiny $\equiv\text{Si}-\text{O}$. Orbital sp^3 je pravděpodobně vázán komplexem s molekulami plynů obsažených ve vzduchu. Pomocí „float testu“ byla zjištěna hodnota kritické povrchové

energie v rozmezí 34 – 37 mJ/m², z kapkování glycerinu vyhodnocením Wuovou modifikací Zismanova vztahu 36,5 mJ/m² [15]. Scola a Brooks [23] udávají pro vlákna SiC na wolframovém jádře hodnotu $\gamma_C = 51$ mJ/m², experimenty provedené na KNT TUL [24] zjistily pro tato vlákna pomocí „float testu“ kritickou povrchovou energii v rozmezí 33 – 35 mJ/m².

Vlákna Nextel 720 jsou svým složením podobná vláknu Altex, studovanému dříve na KNT TUL [25]. Obsahuje 85 % Al₂O₃ a 15 % SiO₂. Pomocí „float testu“ byla zjištěna kritická povrchová energie v rozmezí 34,5 – 37,5 mJ/m².

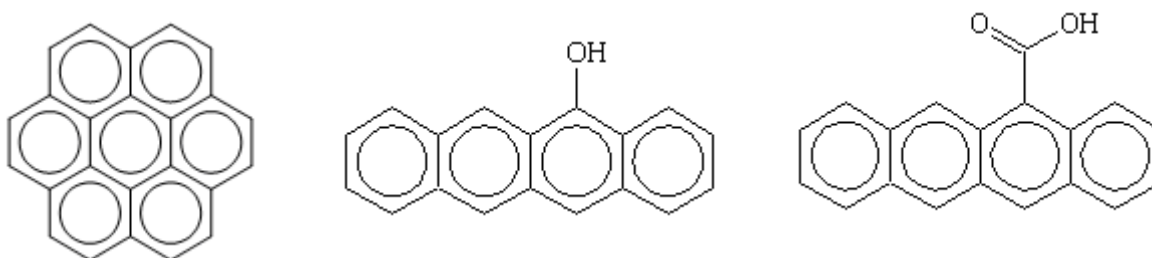
Pomocí software ACD ChemSketch jsme si vytvořili modely 25 aminokyselin, dále potom skupiny dipeptidů a tripeptidů a softwarovým výpočtem (na základě parachoru a molárního objemu) jsme provedli odhad povrchové energie těchto modelových sloučenin. Takto zjištěná průměrná hodnota povrchové energie aminokyselin byla 56 ± 5 mJ/m². Pro vybranou skupinu dipeptidů a tripeptidů byly modelové hodnoty téměř stejné (nebylo možné zkoušet veškeré možné kombinace – pro dipeptidy 625, pro tripeptidy 15625 sloučenin).

Simulace biokompatibilitu uhlíkových vláken [26]

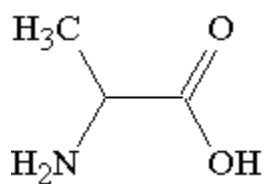
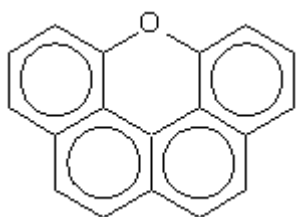
Vybrali jsme malé molekuly jako modely pro studium jejich vzájemných interakcí:

- 1 – koronen – 7 aromatických jader – podobné čistému grafitovému povrchu
- 2 – tetracen s hydroxylovou skupinou (slabě kyselá skupina na povrchu grafitu)
- 3 – tetracen s karboxy- skupinou (silně kyselá skupina na povrchu grafitu)
- 4 – chromen (zásaditá oxy- skupina na povrchu grafitu)
- 5 –alanin (α -aminopropanová kyselina) – nejmenší biomolekula

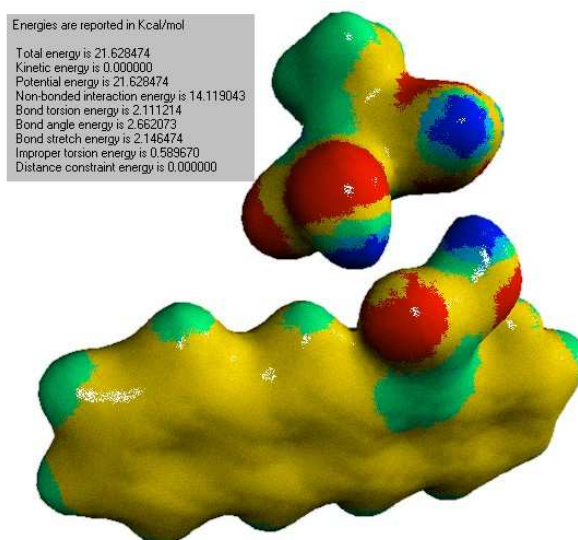
V software ChemSite Pro jsme provedli molekulárně mechanické optimalizace ke stavu s nejnižší energií. Vypočetli jsme rozdíl mezi energií volných molekul a optimalizovaného páru.



Obr. 39: Studované molekuly (koronen, 5-hydroxy-tetracen, 5-karboxy-tetracen)



Obr. 40: Studované molekuly (chromen, alanin)



Obr. 41: Optimalizovaný systém karboxy-tetracenu s alaninem (povrch s vyjádřením elektronových hustot)

Molekulový pár	Interakční energie
1 – 5	– 30,48
2 – 5	– 35,80
3 – 5	– 57,57
4 – 5	– 29,10

Tabulka 27: Interakční energie [kJ/mol]

Hodnota interakčních energií ukazuje, že dochází k několika poměrně silným nevazebným interakcím. Podobným způsobem bylo modelově zjištěno, že je určitá pravděpodobnost vzniku

peptidické vazby mezi karboxylovou skupinou na povrchu uhlíku a koncovou aminoskupinou aminokyseliny. Modelování vzniku esteru reakcí karboxylové skupiny aminokyseliny a hydroxylové skupiny na povrchu uhlíku možnost této reakce zamítlo.

Závěrem lze tedy říci, že výsledky molekulárního modelování potvrdily možnost použití C/C kompozitů pro bioaplikace. Velikost modelových interakčních energií je v souladu s daty vycházejícími z povrchových energií zjištěných ze smáčení povrchů modelovými kapalinami a biologickou kapalinou (krevní plasma).

5 ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala studiem povrchu kompozitních materiálů určených pro bioaplikace. Studovanými materiály byly kompozity C-C a kompozity tvořené keramickými vlákny a karbonizovanou polysiloxanovou pryskyřicí. Řadu modelových kapalin tvořily destilovaná voda, glycerin, formamid a etylenglykol. Zvláštní skupinou byl biologický materiál (kost) a biologická kapalina (krevní plazma), které byly použity při měření na OA Lucia G a sloužily k porovnání studovaných charakteristik kompozitních a biologických materiálů.

Povrch materiálů byl studován pomocí REM Vega. Kontaktní úhly byly určeny jednak statickou, jednak dynamickou metodou. Statickou metodu představovalo měření na OA Lucia G, dynamickou měření na tenzometru KRÜSS K12. Drsnost povrchu materiálů byla stanovena přístrojem Hommel Tester T500.

Na základě povrchových energií zjištěných ze smáčení povrchů modelovými kapalinami a biologickou kapalinou (krevní plazma), lze konstatovat, že studované kompozitní materiály by mohly být použity v bioaplikacích např. jako kostní náhrady, náhrady kostních destiček atd.. Vzhledem k jejich tvrdosti však nejsou vhodné pro náhrady meziobratlových disků.

Povrchová struktura a drsnost studovaných kompozitních materiálů a biologického materiálu je diametrálně odlišná. Domnívám se proto, že je nutné povrch nějakým způsobem upravit, a tím docílit charakteru, který vykazuje biologický materiál. Nabízí se řada možností.

Jednou z nich může být zvrásnění povrchu biomateriálu. Zvrásnění je možné uskutečnit např. leptáním, a to minimálně do hloubky 3 – 5 μm . Vzniklé lakuny (kaverny) by měly odpovídat velikosti jedné buňky fibroblastu, což je 0,1 – 0,2 μm . V první fázi po implantaci je důležité, aby fibroblasty vytvořily na povrchu biomateriálu celulární monovrstvu. Ta musí vytvořit základní mezprostředí pro fungování velké skupiny tzv. adhezivních proteinových makromolekul. Druhá fáze spočívá v kolonizaci specializovanějšími buňkami, které jsou nezbytné pro další fyziologickou funkci. Třetí fáze je pak představována kapilarizací, či-li proniknutím kapilár, které umožňují výživu.

Další možnost může představovat iontová implantace, která umožňuje upravit povrchové vlastnosti materiálu včetně jeho biokompatibility [3]. Další metody mohou být založeny na pokrytí povrchu materiálu vhodnou vrstvou. Jedná se o tenké vrstvy (tenká vrstva je zdůvodňována tím, že buňky pro své základní pochody využívají jen nejvrchnější vrstvy materiálu a nejsou tudíž nutné velké tloušťky). Byla publikována metoda, kterou lze získat na povrchu biomateriálu biokompatibilní a bioaktivní vrstvu fosforečnanu vápenatého odpovídající hydroxyapatitu [1].

Do souvislosti s biokompatibilitou jsou kromě povrchové morfologie a adhezních vlastností často dávány také elektrické vlastnosti (povrchový náboj) a přítomnost některých funkčních skupin (např. aminoskupin). Z tohoto důvodu by bylo určitě zajímavé se těmito vlastnostmi povrchu zabývat. Pro další práce bych doporučovala:

- stanovit drsnost povrchu jinou metodou a rozšířit počet měření,
- při stanovení kontaktního úhlu zohlednit drsnost a stav povrchu např. použitím Wenzlovy rovnice [9],
- studium elektrických vlastností povrchu. Může se např. jednat o stanovení zeta potenciálu povrchu dle Smoluchovského rovnice [13],
- chemické studium povrchu zaměřené na identifikaci povrchových funkčních skupin a na pokrývání kompozitních materiálů biologicky přijatelnějšími materiály (hydroxyapatit, polymerní hydrogely atp.).

6 SEZNAM LITERATURY

- [1] Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E. a kol.: Biomedical applications of polymer-composite materials, *Composites Science and Technology* 61, 1189 - 1224 (2001)
- [2] Wang, M.: Developing bioactive composite materials for tissue replacement, *Biomaterials* 24, 2133 - 2151 (2003)
- [3] Walachová, K., Bačáková, L., Dvořánková, B. a kol.: Biokompatibilita polymerů modifikovaných vysoce energetickými ionty, *Chem. Listy* 96, 19 - 24 (2002)
- [4] Balík, K., Glogar, P., Hájek, M. a kol.: Kompozitní materiály uhlík-uhlík, *Ceramics-Silikáty* 36, s.163 - 168 (1992)
- [5] Fitzer, E.: The Future of Carbon-Carbon Composites, *Carbon* Vol. 25, No. 2, pp. 163-190 (1987)
- [6] Brinckmann, P., Biggemann, M., Hilweg, D.: Prediction of the Compressive Strength of Human Lumbar Vertebrae, *Clin. Biomech.*, 1989, č. 4, s. S1-S27.
- [7] Neal, D., Vangel, M., Todt, F.: Statistical Analysis of Mechanical Properties, *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, Composites, (ASM International) (1987)
- [8] Lukáš, D.: Teorie netkaných textilií. Skripta VŠST, Liberec 1998
- [9] Uelzen, Th., Müller, J.: Wettability enhancement by rough surfaces generated by thin film technology, *Thin Solid Films* 434, 311 - 315 (2003)
- [10] Zdziennicka, A., Janczuk, B., Wójcik, W.: Wettability of polytetrafluoroethylene by aqueous solutions of two anionic surfactant mixtures, *Journal of Colloid and Interface Science* 268, 200 - 207 (2003)
- [11] Schmidt, M., Li, L.: Wettability of laser deposited Ti: Sapphire, *Applied Surface Science* 208-209, 651 - 657 (2003)
- [12] Correia, N., Ramos, J.J.M., Saramago, B.J.V. a kol.: Estimation of the Surface Tension of a Solid: Application to a Liquid Crystalline Polymer, *Journal of Colloid and Interface Science* 189, 361 - 369 (1997)
- [12] Meylheuc, T., van Oss, C.J., Bellon-Fontaine, M.-N.: Adsorption of biosurfactant on solid surfaces and consequences regarding the bioadhesion of *Listeria monocytogenes* LO28, *Journal of Applied Microbiology* 91, 822 - 32 (2001)
- [13] Amaral, M., Lopes, M.A., Santos, J.D. a kol.: Wettability and surface charge of Si₃N₄-bioglass composites in contact with simulated physiological liquids, *Biomaterials* 23, 4123 - 4129 (2002)
- [14] GmbH, procesor Tensometr K12, Users manual, Hamburg 1994

- [15] Šilcová, M.: Charakterizace povrchových vlastností speciálních vláken KTM-379, DP TUL 2001
- [16] Drzal, L.T. a kol.: J Adhesion 16, 26 (1982)
- [17] Diefendorf, R.J.: AFML-TR-72133-part II, str. 40, 1973
- [18] Biochemie
- [19] Russel, J.B.: General chemistry, McGraw Hill, N.York 1980, str.45
- [20] Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: Chemie prvků, Informatorium Praha 1993, str. 408
- [21] Bernard, J.H., Rost, R.: Encyklopedický přehled minerálů, Academia Praha 1992
- [22] Kask, U., Brown, J.D.: General chemistry, Wm. Brown Publish, Dubuque, Iowa USA 1993, str. 343
- [23] Brooks, C.S., De Crescsnte, M.A., Scola, D.A.: The Wetting of Silicon Carbide Surfaces, 24th, Annual Technical Conf., 1968, Sect. 19D
- [24] Semanová, G.: Studium smáčení speciálních vláken, DP KNT TUL, 2002
- [25] Různarová, M.: Povrchové vlastnosti speciálních vláken, DP KTM-331, TUL, 2002
- [26] Grégr, J.: Computational chemistry and properties of fibers, STRUTEX, 10. mezin. konf. Liberec 8.-9.122003, sb. předn. str. 15-20

7. SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1: Vzhled povrchů vzorků z REM Vega

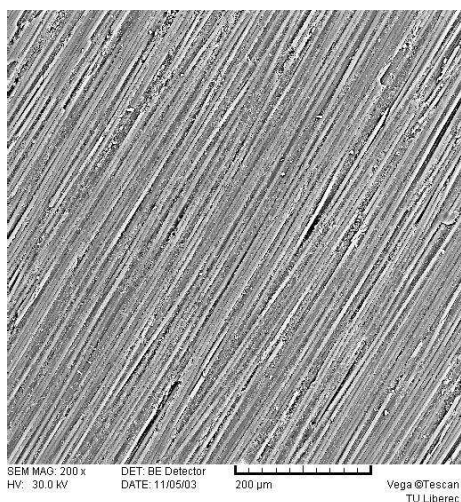
Příloha 2: Kosiny kontaktních úhlů z OA Lucia G

Příloha 3: Drsnost povrchu vzorků

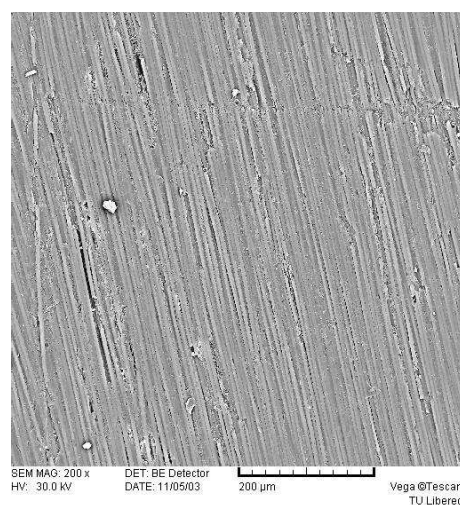
Příloha 4: Modelování pomocí software ACD ChemSketch

Příloha 1: Vzhled povrchů vzorků z REM Vega

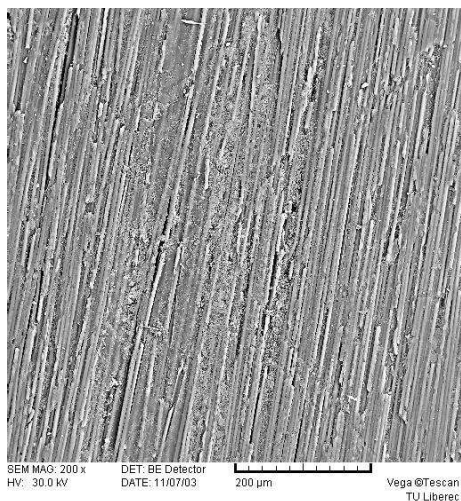
203A8



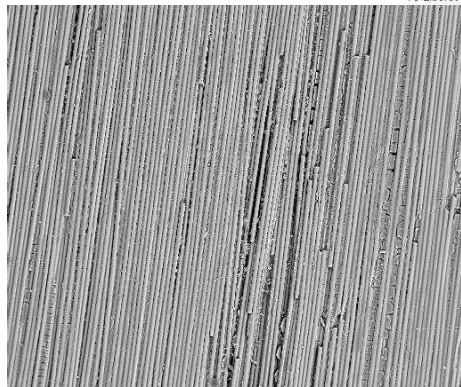
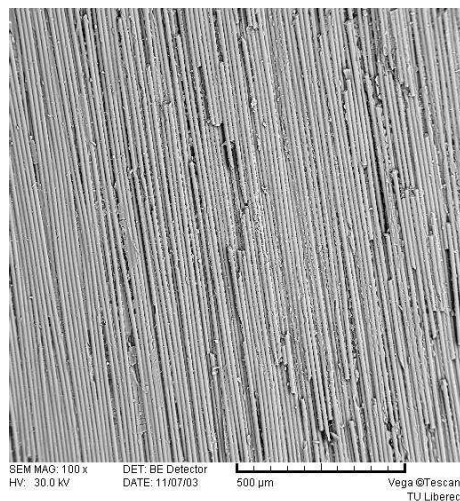
203B8



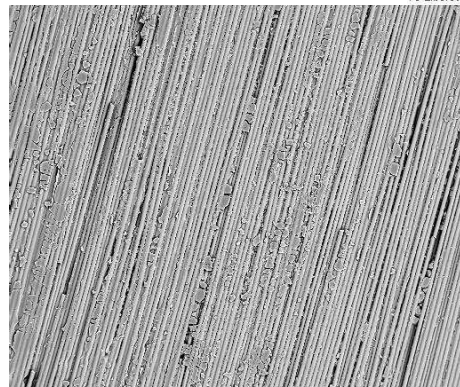
206A8



206B8



370/4
370/2



Příloha 2: Kosiny kontaktních úhlů z OA Lucia G

Vzorek 1

cos Θ			
Destilovaná voda	Glycerin	Formamid	Etylenglykol
0,4795	0,5238	0,7592	0,7300
0,5309	0,4175	0,8236	0,7206
0,4177	0,3433	0,6935	0,6428
0,5304	0,4643	0,7773	0,7813
	0,4361		
	0,3520		
	0,3575		
	0,3565		

Vzorek 2

cos Θ			
Destilovaná voda	Glycerin	Formamid	Etylenglykol
0,3818	0,4136	0,5402	0,9194
0,2754	0,3873	0,6586	0,6460
0,5959	0,4517	0,6964	0,6522
0,5462	0,5127	0,6166	0,7137
0,2261	0,3486	0,6185	0,8045
0,4093	0,3495	0,7849	0,7206
0,5185	0,3286		0,5228
0,5666	0,4383		0,6490

Vzorek 203A8

cos Θ			
Destilovaná voda	Glycerin	Formamid	Etylenglykol
0,5231	0,6226	0,8649	0,9141
0,5474	0,5050	0,8659	0,9270
0,6990	0,6934	0,8327	0,8891
0,5776	0,6881	0,9078	0,8556
0,5473	0,6059	0,8796	0,8790
0,3731	0,6233	0,8941	0,8580
0,2982	0,6000	0,7577	0,9396
0,2462	0,5684	0,8696	0,9305
0,4597	0,5536	0,8422	0,9575
0,5308	0,6984	0,8991	0,9480
0,3928	0,6670	0,8798	0,9275
0,4983	0,6971	0,8397	0,9090
0,5647	0,5788		0,8523
0,7277	0,5018		0,8542
0,7519	0,6403		0,9046
0,7381	0,5613		0,9100
0,7737	0,5797		0,9246
0,5206	0,5979		0,8994
0,5637	0,5226		0,8328
0,7277	0,5223		0,8721
0,5922	0,5120		0,8593
0,5569	0,6593		0,9192
0,3809	0,6222		0,9105
0,4034	0,6017		0,9012
0,2833			0,9003
0,4670			0,8636
0,4513			0,8937
0,3714			0,8765
0,5355			0,8525
0,5764			0,8736
0,7765			
0,6934			
0,7461			
0,7497			

Vzorek 203B8

cos Θ			
Destilovaná voda	Glycerin	Formamid	Etylenglykol
0,6244	0,4900	0,8502	0,4444
0,6198	0,5015	0,8246	0,4821
0,5423	0,5323	0,6831	0,5619
0,5939	0,5138	0,8166	0,5431
0,4643	0,5004	0,7134	0,4592
0,5220	0,6179	0,8113	0,4547
0,4643	0,5877	0,7315	0,3531
0,6030	0,6361	0,7530	0,3748
0,4130	0,6210	0,5156	0,3137
0,6413	0,5958	0,7654	0,3056
0,5664	0,5743	0,7676	0,2322
0,6133	0,5470	0,7952	0,2639
0,5095	0,6781		0,3699
0,4734	0,5115		0,3734
0,4300	0,5199		0,3613
0,5925	0,5219		0,4928
0,6008	0,5099		0,5110
0,4300	0,5136		0,5067
	0,5386		0,4421
	0,6217		0,5205
	0,5149		0,4877
	0,4879		0,5113
	0,4963		0,3655
	0,4785		0,4337
			0,3714
			0,2855
			0,2642
			0,4034
			0,4730
			0,3090

Vzorek 206A8

cos Θ			
Destilovaná voda	Glycerin	Formamid	Etylenglykol
0,4206	0,4569	0,6863	0,9539
0,149	0,4834	0,8412	0,9478
-0,0173	0,2919	0,9191	0,8950
-0,0169	0,3653	0,9101	0,9166
0,0609	0,3583	0,8733	0,8919
0,1425	0,3484	0,8597	0,8457
0,6434	0,6396	0,8135	0,9118
0,5473	0,7034	0,9158	0,8485
0,5968	0,6715	0,9204	0,8631
0,5771	0,8015	0,7509	0,9203
0,5870	0,4560	0,7918	0,8944
0,5344	0,4132	0,9320	0,9047
0,3226	0,2103	0,8947	0,8301
0,1023	0,1930	0,9014	0,9600
0,0504	0,3129	0,8924	0,9196
0,0788	0,3535	0,8556	0,9178
0,1388	0,5454	0,9583	0,8936
0,1321	0,5398	0,9379	0,8876
0,4929	0,5951		0,8389
0,5107	0,5398		0,9055
0,5364			0,7872
0,4300			0,8170
0,4805			0,9205
0,4951			0,9042
			0,8902
			0,8647

Vzorek 206B8

cos Θ			
Destilovaná voda	Glycerin	Formamid	Etylenglykol
0,6374	0,7685	0,3986	0,9090
0,5094	0,7206	0,9084	0,9086
0,4974	0,6978	0,9338	0,9279
0,6260	0,7235	0,7385	0,8912
0,5069	0,6641	0,7436	0,8704
0,5556	0,5768	0,7436	0,8512
0,6152	0,5438	0,5210	0,9683
0,7048	0,5265	0,7939	0,9260
0,6718	0,5564	0,7273	0,9065
0,6857	0,5273	0,6174	0,9600
0,6322	0,4826	0,9163	0,9361
0,6096	0,4914	0,9044	0,9373
0,5670	0,4824	0,7897	0,8825
0,4237	0,5252	0,8887	0,9451
0,5750	0,6584	0,9255	0,9053
0,5346	0,6724	0,9436	0,9309
	0,7508	0,8175	0,8174
	0,7008	0,9365	0,7375
	0,7278	0,9577	0,9083
	0,6672	0,7942	0,9370
	0,6149	0,7936	0,9155
	0,5195	0,7179	0,9620
	0,5818	0,8622	0,9138
	0,4892	0,7767	0,9308
	0,5756	0,7452	
	0,6120	0,7230	
	0,5878	0,8460	
		0,9071	
		0,8098	
		0,8332	
		0,9236	
		0,9389	

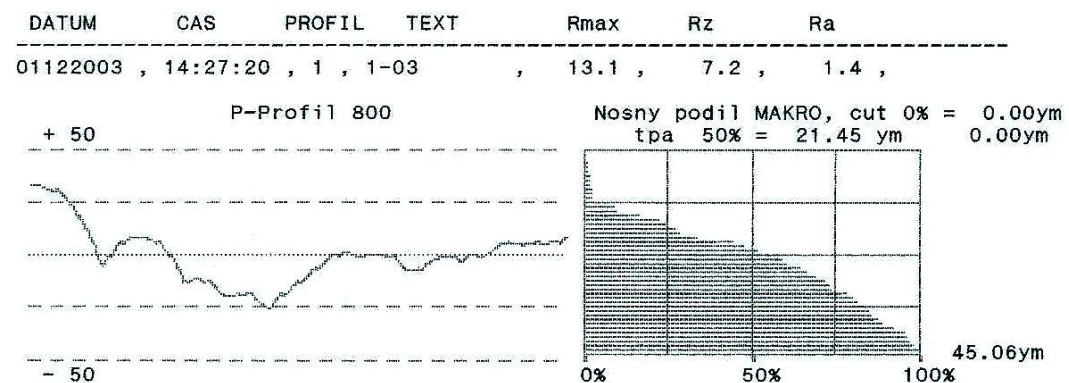
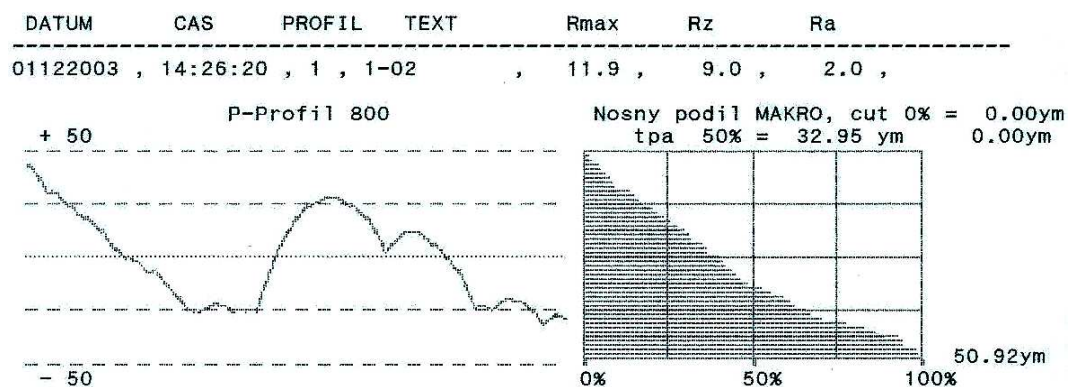
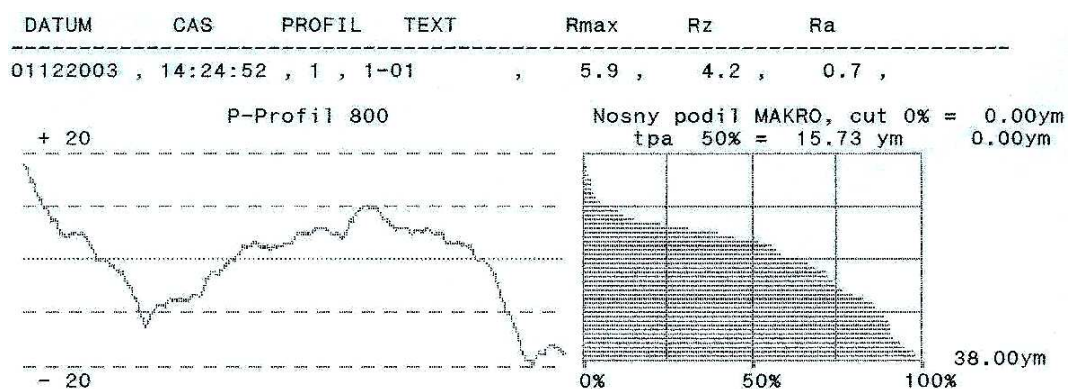
Vzorek 370/2

cos Θ			
Destilovaná voda	Glycerin	Formamid	Etylenglykol
0,6255	0,5235	0,8807	0,9258
0,6691	0,5662	0,8406	0,9128
0,6831	0,6162	0,5313	0,8623
0,6258	0,5662	0,8171	0,9224
0,6083	0,6939	0,8939	0,7754
0,5674	0,7142	0,8918	0,8157
0,6214	0,6912	0,8659	0,9297
0,6765	0,5665	0,8521	0,8124
0,6785	0,6143	0,8859	0,7169
0,6359	0,6749	0,8525	0,7161
0,5198	0,6554	0,5710	0,8224
0,6402	0,6332	0,8499	0,7764
0,5173	0,6955	0,8447	0,7536
0,6755	0,6675	0,8548	0,8685
0,4799	0,5969	0,8674	0,8400
0,6990	0,6802	0,7963	0,7968
0,6273	0,7328	0,8671	0,9417
0,6068	0,6934	0,9058	0,8956
0,6414	0,6963		
0,6618	0,6273		
0,7000	0,6537		
0,6783	0,5597		
0,6423	0,6845		
	0,5597		
	0,7471		
	0,7018		
	0,6998		
	0,5729		
	0,5150		
	0,6524		
	0,5333		
	0,6455		
	0,5762		
	0,5311		

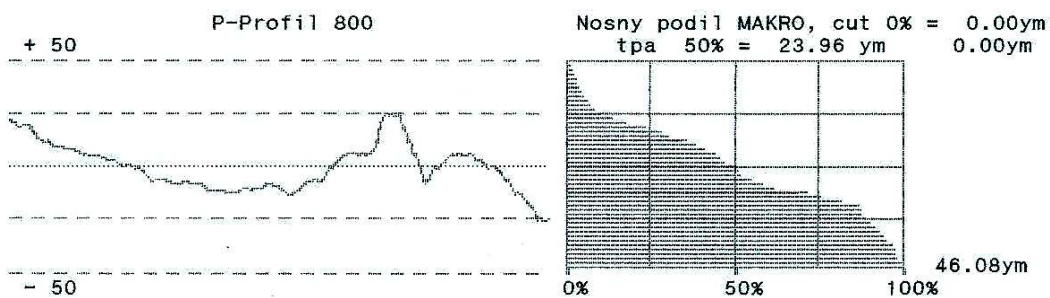
Vzorek 370/4

cos Θ			
Destilovaná voda	Glycerin	Formamid	Etylenglykol
-0,0223	0,5277	0,8717	0,8910
0,5355	0,6497	0,8659	0,8794
0,4921	0,6396	0,8980	0,9135
0,5668	0,7272	0,9032	0,9124
0,2798	0,7299	0,9094	0,9124
0,3256	0,6152	0,9024	0,8848
0,1473	0,6215	0,8724	0,8921
0,6476	0,6856	0,8900	0,8758
0,4908	0,6978	0,9062	0,8801
0,4277	0,6396	0,8873	0,8748
0,5293	0,7356		0,8857
0,4995	0,7640		
0,5177	0,7434		
0,5063	0,7036		
0,6472	0,7927		
0,0539	0,4966		
0,5077	0,6747		
0,4735	0,6167		
0,5882	0,7045		
0,3536	0,6456		
0,1971	0,6650		
0,1456	0,6222		
0,5426	0,6416		
0,5615	0,5460		
0,5572	0,5907		
0,4630	0,7370		
0,6071	0,6934		
0,6363	0,7403		
0,6427	0,7385		
0,6960	0,7269		

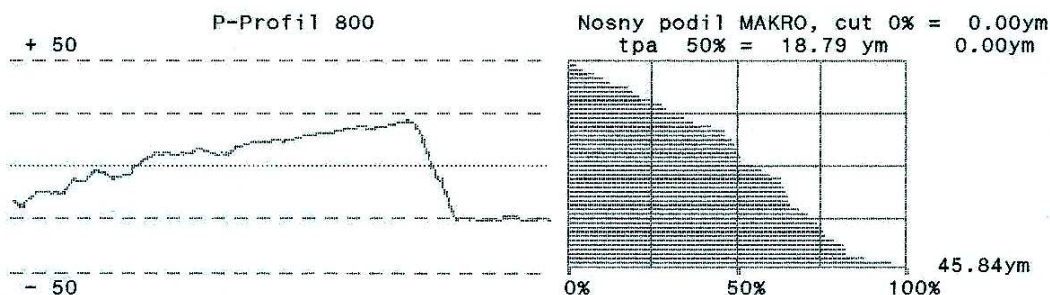
Příloha 3: Drsnost povrchu vzorků



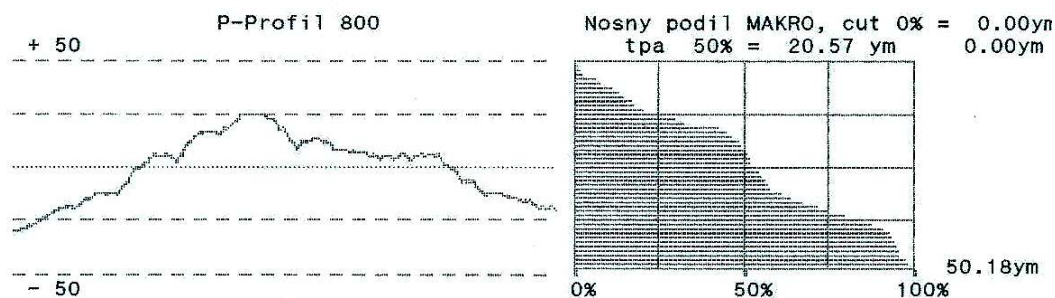
DATUM	CAS	PROFIL	TEXT	Rmax	Rz	Ra
01122003 , 14:28:11 , 1 , 1-04				15.6 ,	8.1 ,	1.7 ,



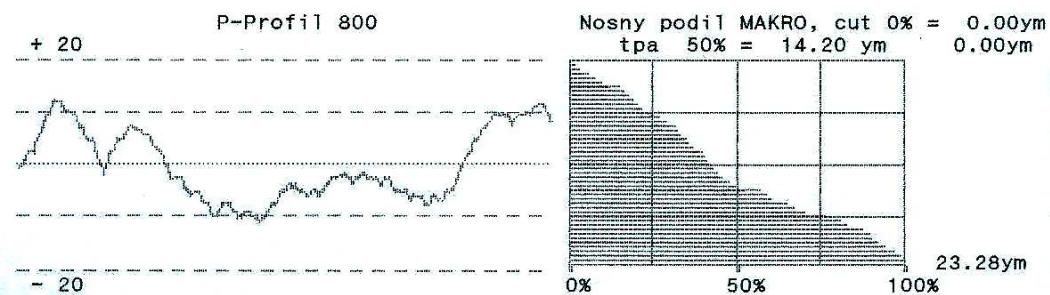
DATUM	CAS	PROFIL	TEXT	Rmax	Rz	Ra
01122003 , 14:38:29 , 1 , 2-01				14.5 ,	6.8 ,	1.2 ,

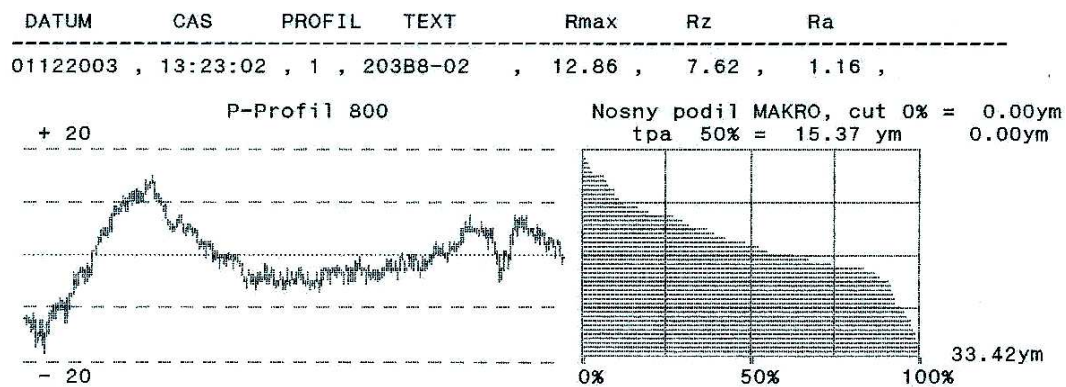
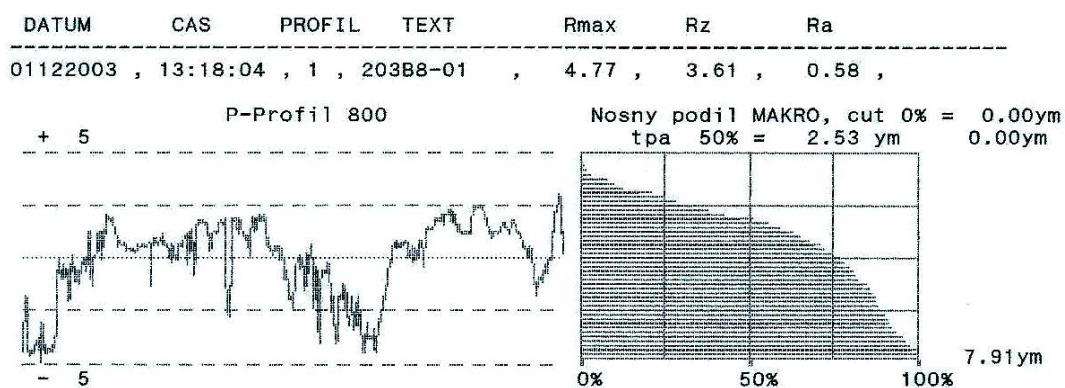
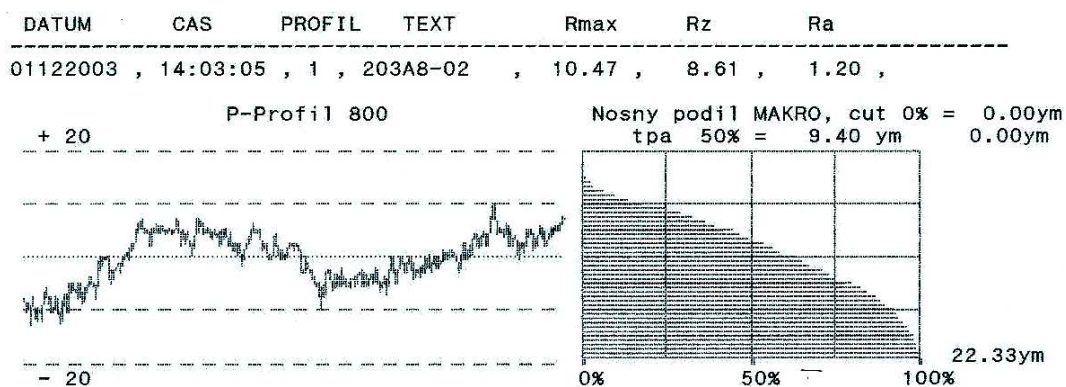
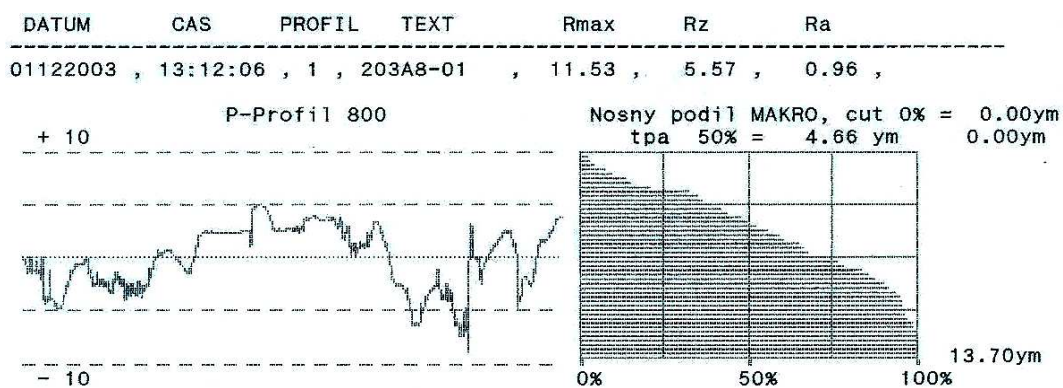


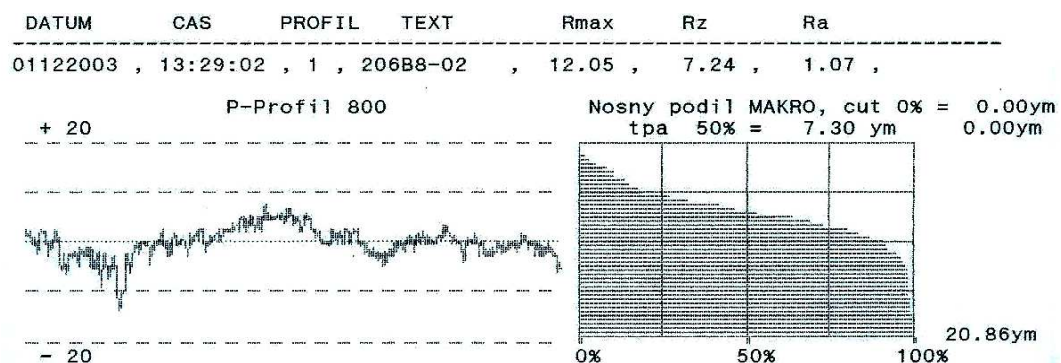
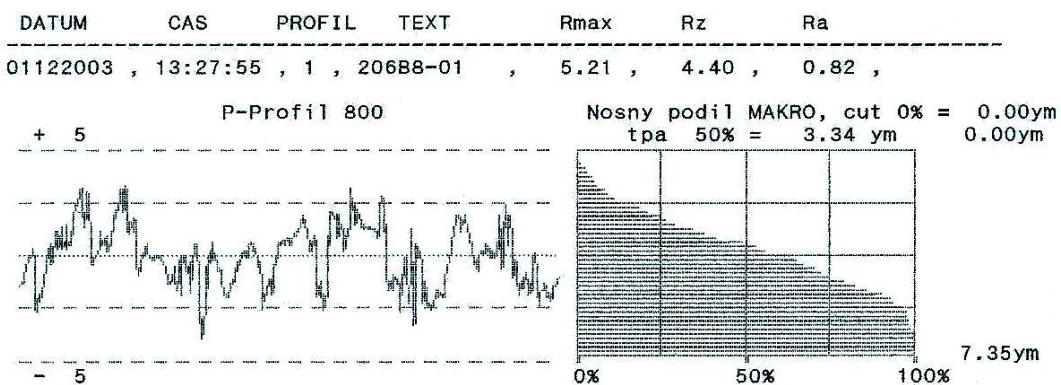
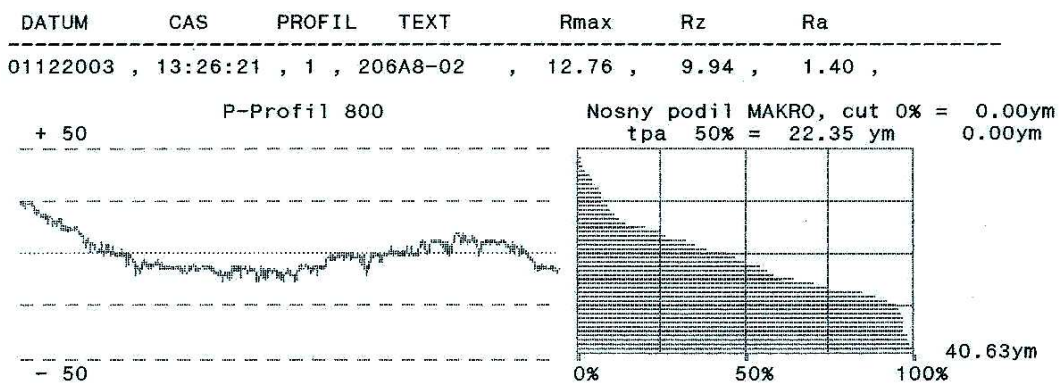
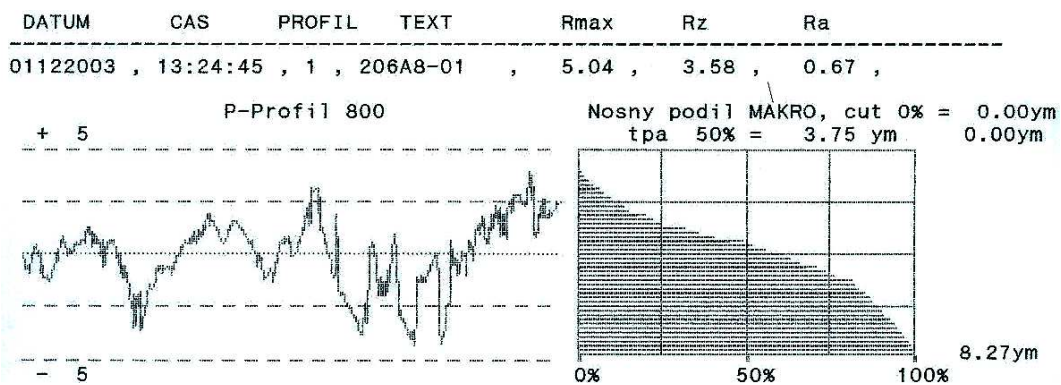
DATUM	CAS	PROFIL	TEXT	Rmax	Rz	Ra
01122003 , 14:41:59 , 1 , 2-03				8.1 ,	6.0 ,	1.2 ,

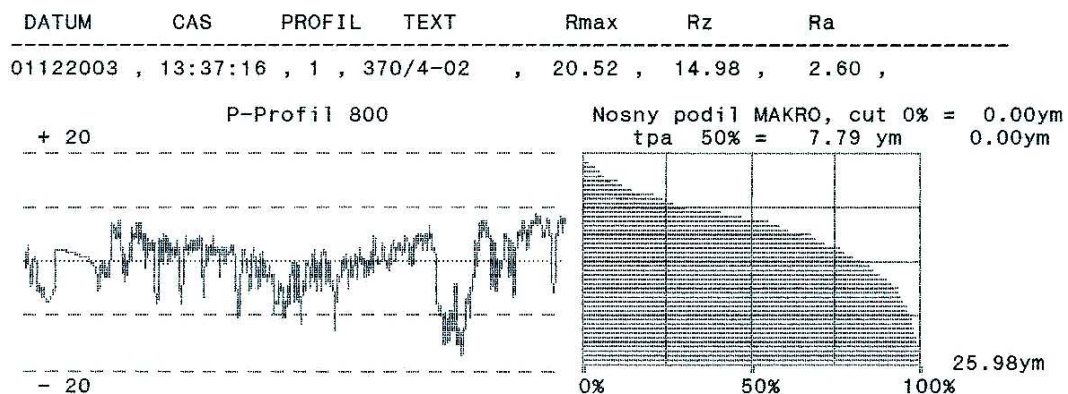
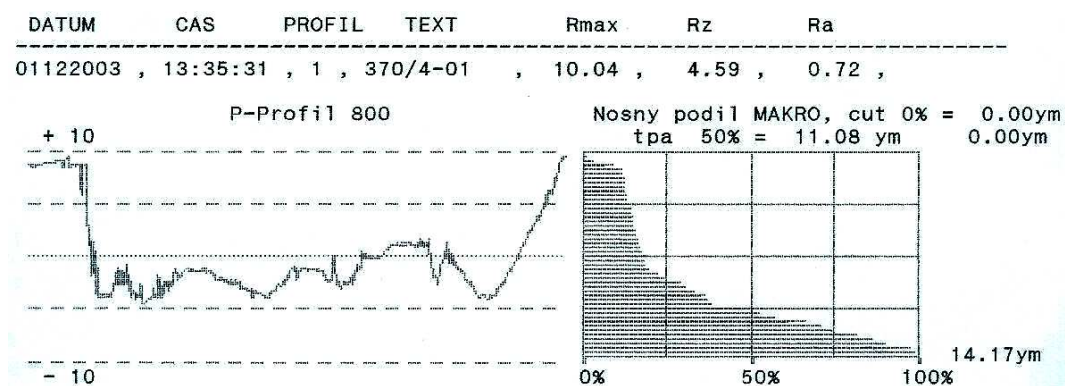
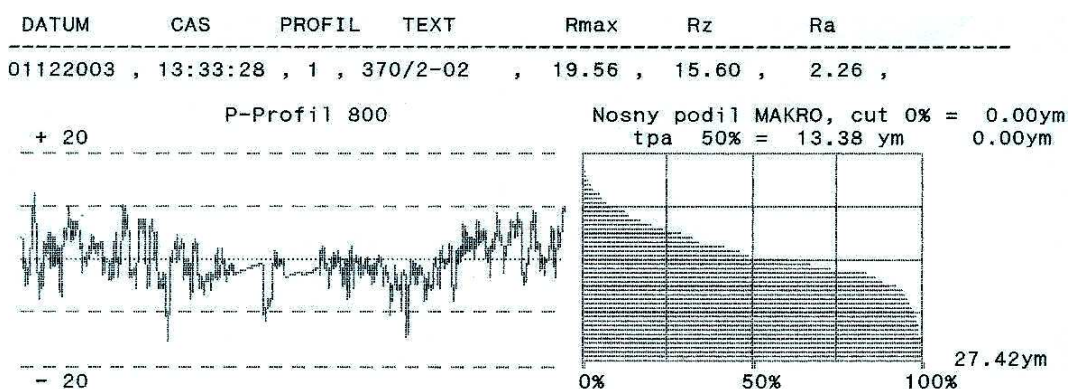
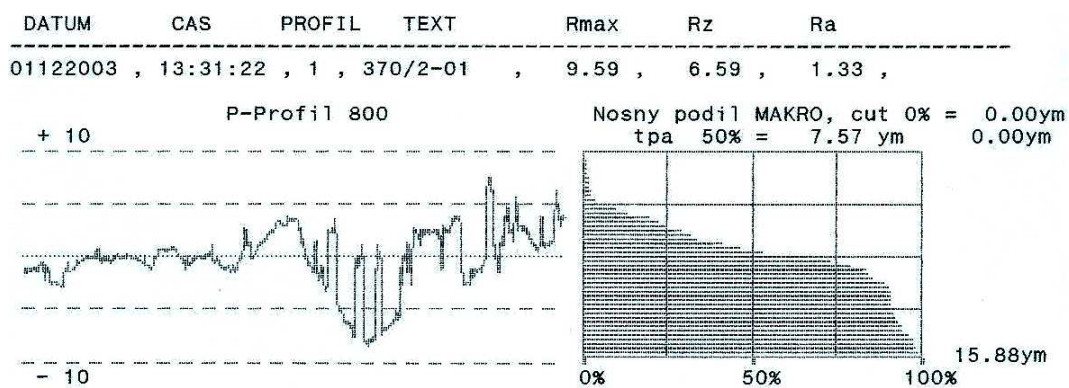


DATUM	CAS	PROFIL	TEXT	Rmax	Rz	Ra
01122003 , 14:43:25 , 1 , 2-04				8.4 ,	4.8 ,	1.0 ,



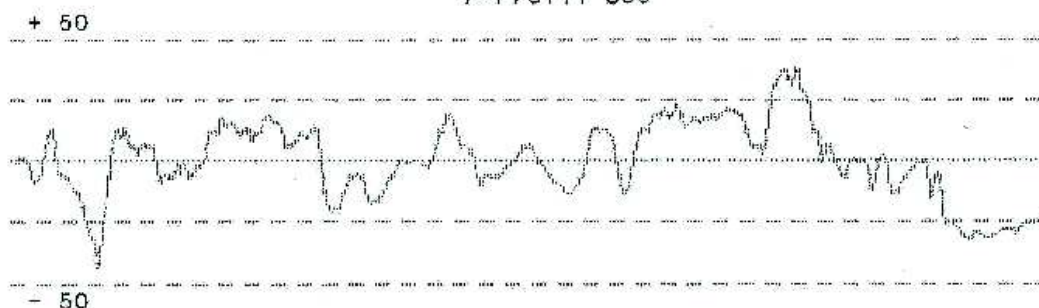






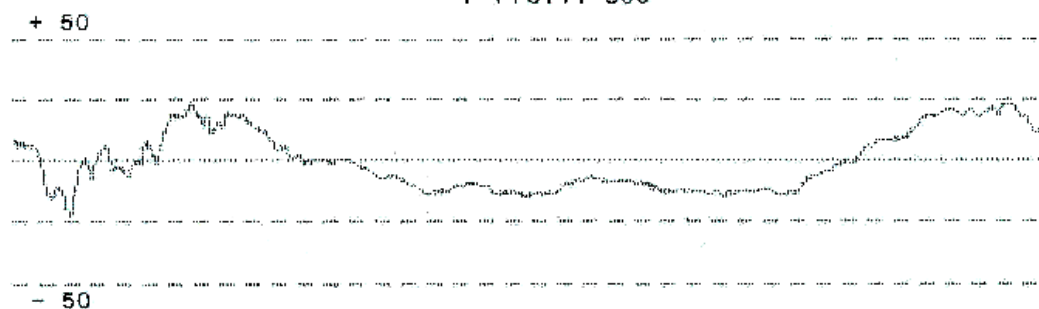
DATUM	CAS	PROFIL	TEXT	Rmax	Rz	Ra
08122003	, 09:11:45	, 1	, kost01	, 51.0	, 36.4	, 6.4

P-Profil 800



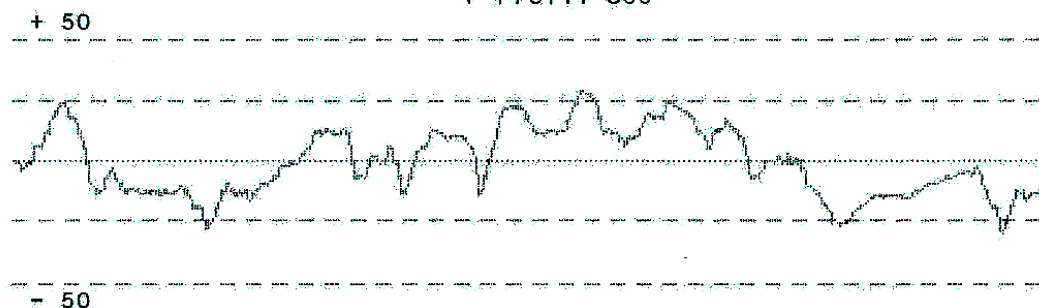
DATUM	CAS	PROFIL	TEXT	Rmax	Rz	Ra
08122003	, 09:15:38	, 1	, kost02	, 16.86	, 7.66	, 1.72

P-Profil 800



DATUM	CAS	PROFIL	TEXT	Rmax	Rz	Ra
08122003	, 09:26:00	, 1	, kost04	, 33.68	, 23.02	, 4.46

P-Profil 800



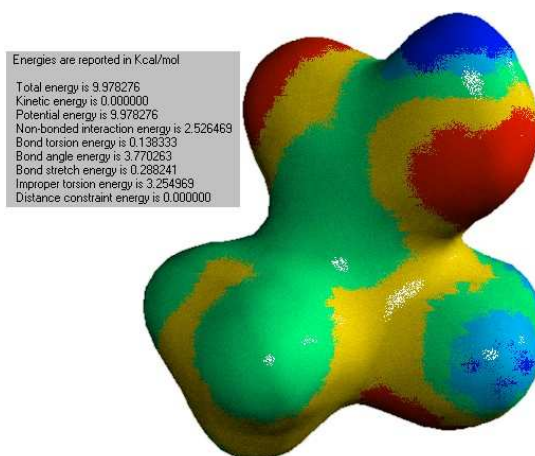
Příloha 4: Modelování pomocí software ACD ChemSketch

Modelování interakcí aminokyselin s povrchem uhlíku

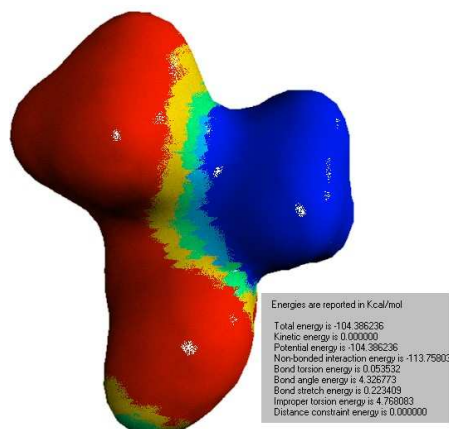
Jako modelová aminokyselina byl vybrán alanin – nejjednodušší aminokyselina s $R \neq H$. Pro speciální případy byla zkoumána interakce s protonizovaným alaninem ($-NH_3^+$ skupina). Povrch uhlíku byl modelován čtyřmi konjugovanými aromatickými jádry, nanichž byly funkční skupiny obsahující kyslík (silně kyselá – karboxy, slabě kyselá – hydroxy, bazická – kyslík v pyranovém kruhu. Pro studium vlivu π -elektronů na interakci byl zvolen jako nejjednodušší objekt sedm kondenzovaných aromatických jader.

1. Vstupní data a obrázky

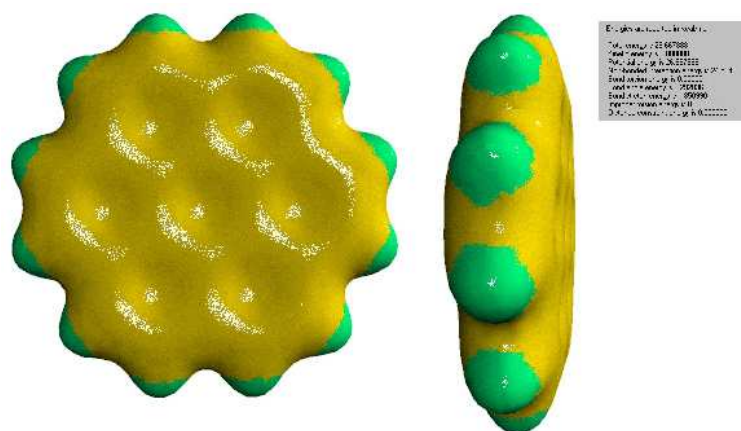
Alanin:



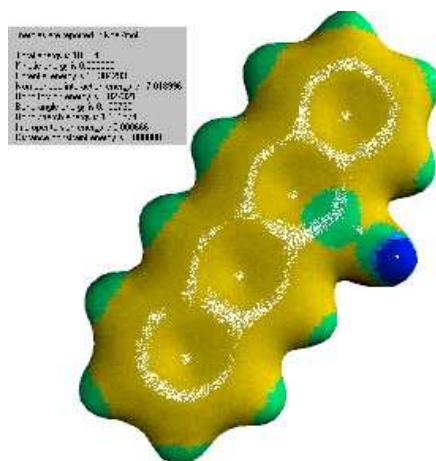
Protonizovaný alanin:



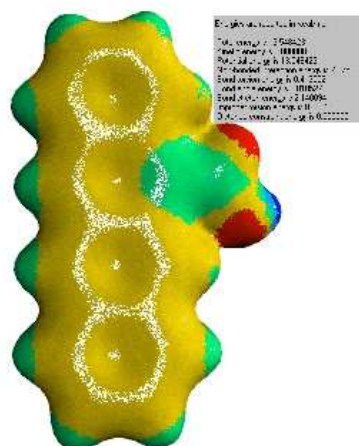
7 aromatických cyklů:



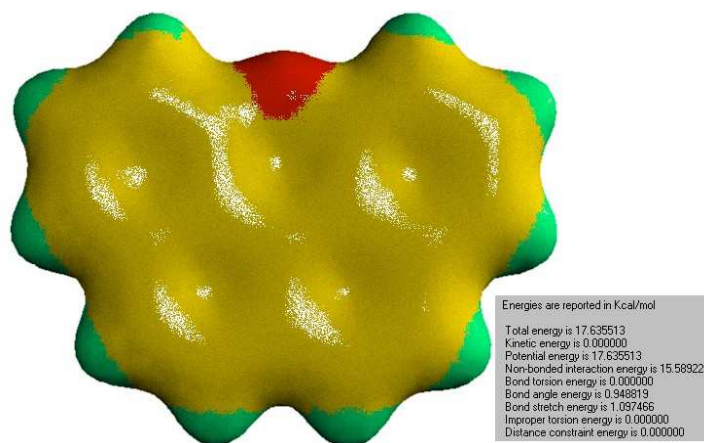
Pyren s hydroxy skupinou:



Pyren s karboxylovou skupinou:



Pyranový kruh:

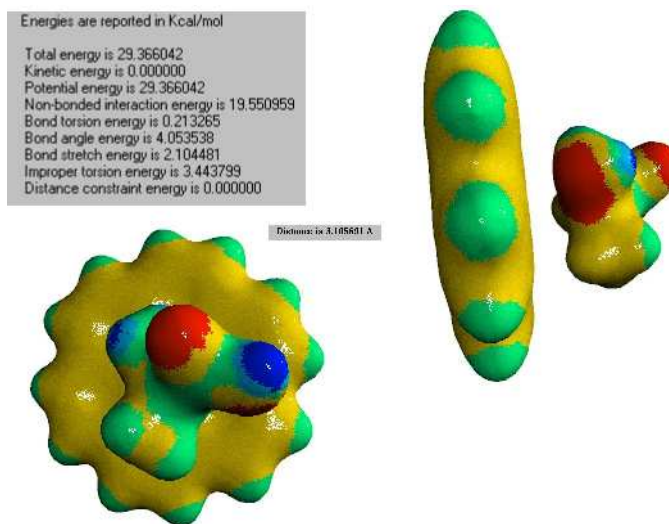


systém	alanin	jádra	součet	optimum	rozdlíl
7r+ala	9,98	26,67	36,65	29,37	7,28
7r+alaH	-104,39	26,67	-77,72	-92,43	14,72
ala+COOH	9,98	13,55	23,53	9,78	13,75
peptid	9,98	13,55	23,53	20,39	3,14
ala+OH	9,98	18,30	28,28	19,73	8,55
ester	9,98	18,30	28,28	33,33	-5,04
alapyran1	9,98	17,64	27,61	20,66	6,95
alapyran2	9,98	17,64	27,61	23,41	4,20

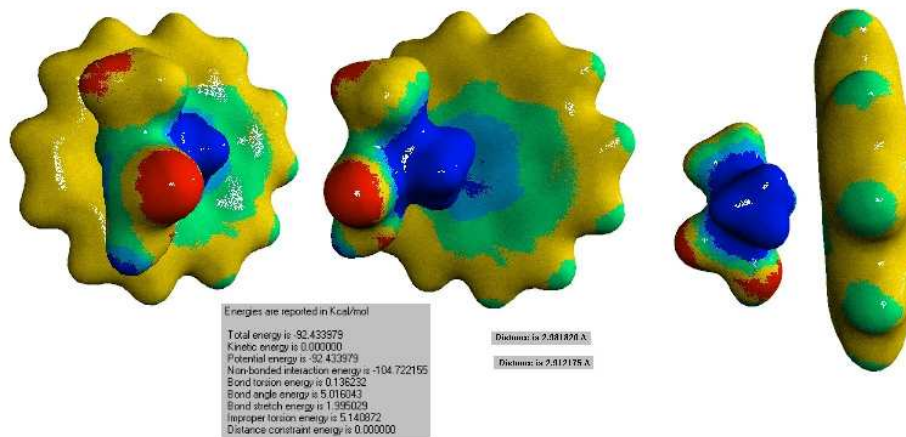
Tab. 1: Výpočty potenciální energie studovaných systémů [kcal/mol]

2. Interakce s π -elektrony:

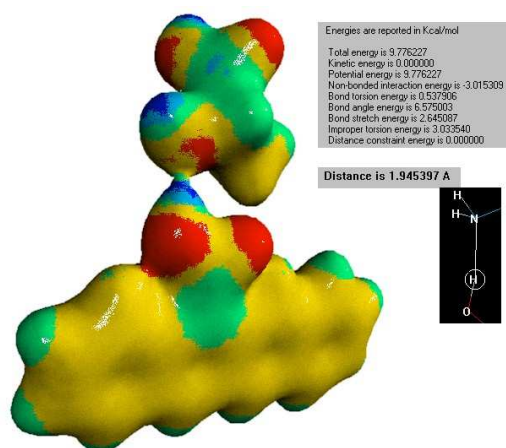
Molekula alaninu se orientuje tak, že nejbliže k π -elektronům jsou umístěny vodíky aminoskupiny a metylových skupin. Jejich vzdálenost od roviny povrchu aromatického systému je prakticky stejná cca 0,3 nm.



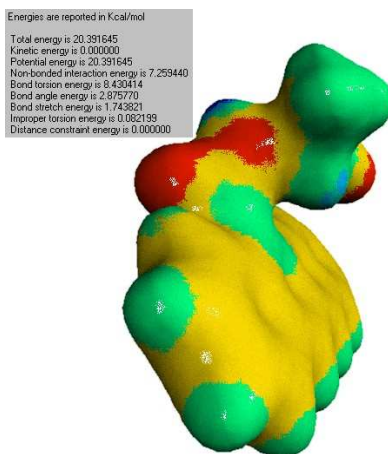
3. Interakce aromatických grafenových ploch s protonizovaným alaninem:



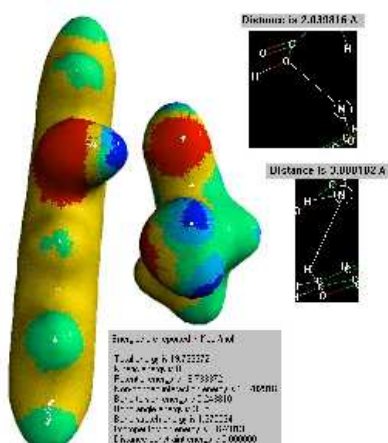
4. Interakce alaninu s -COOH skupinou:



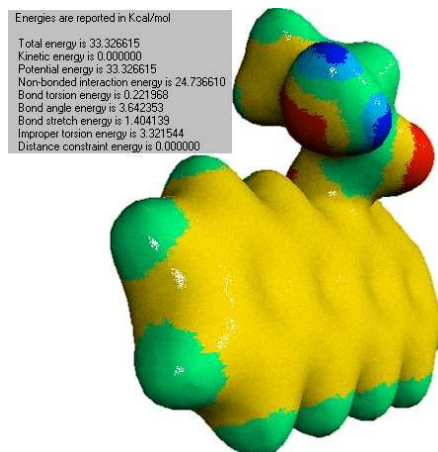
5. Tvorba peptidické vazby s karboxy skupinou:



6. Interakce s hydroxylovou skupinou:

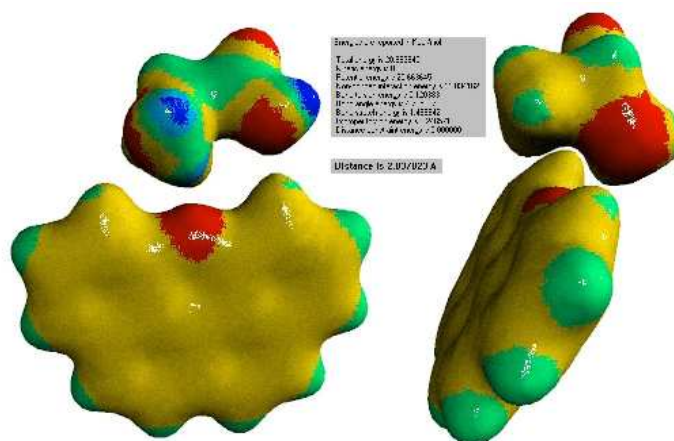


7. Vznik esteru na hydroxyskupině uhlíku.

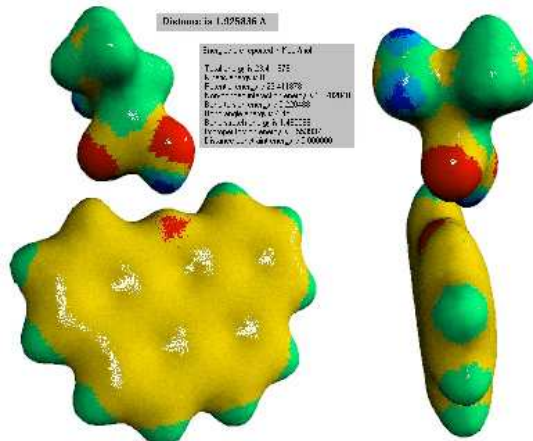


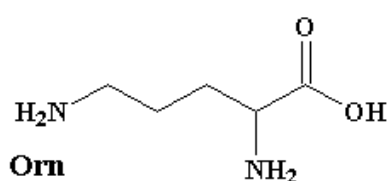
8. Pyran a alanin:

- Amino-skupina orientovaná k pyranovému kyslíku

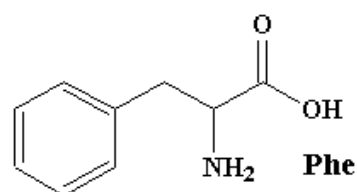


- Karboxy-skupina orientovaná k pyranovému kyslíku

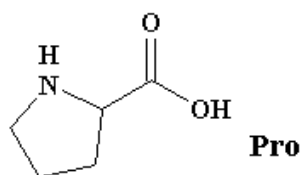




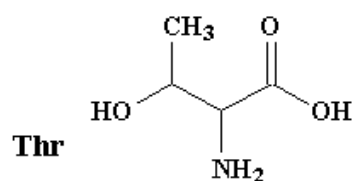
Surface Tension = 54.5 ± 3.0 dyne/cm
2,5-diaminopentanoic acid



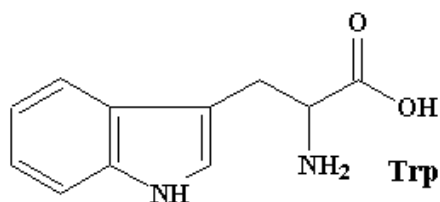
Surface Tension = 53.5 ± 3.0 dyne/cm
2-amino-3-phenylpropanoic acid



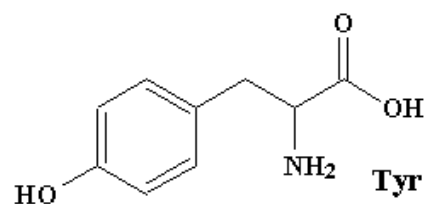
Surface Tension = 43.4 ± 3.0 dyne/cm
pyrrolidine-2-carboxylic acid



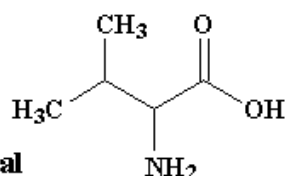
Surface Tension = 60.0 ± 3.0 dyne/cm
2-amino-3-hydroxybutanoic acid



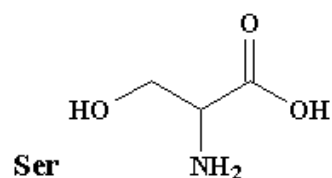
Surface Tension = 71.1 ± 3.0 dyne/cm
2-amino-3-(1H-indol-3-yl)propanoic acid



Surface Tension = 65.7 ± 3.0 dyne/cm
2-amino-3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid

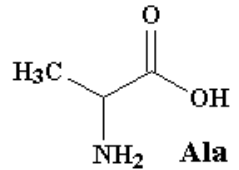
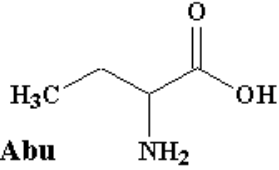
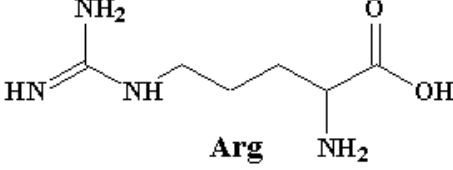
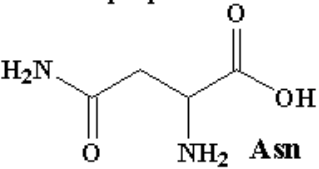
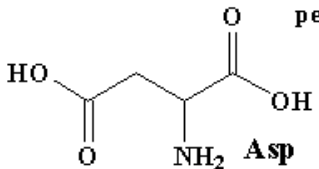
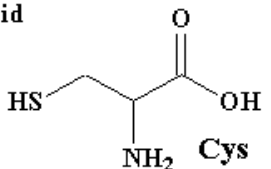
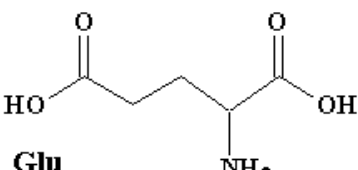
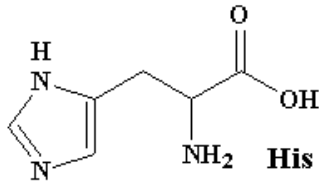
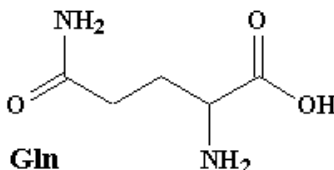
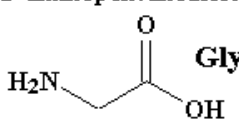
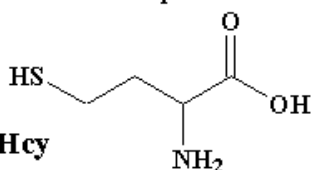
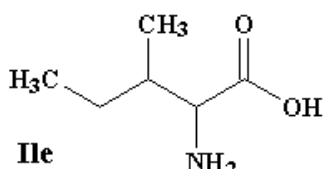
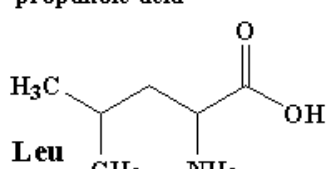
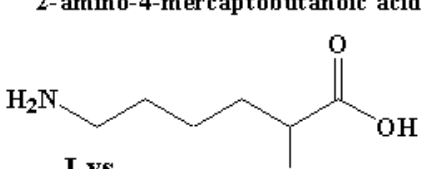
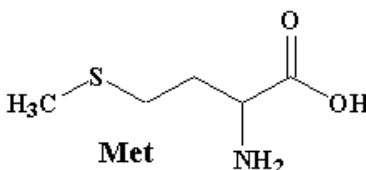
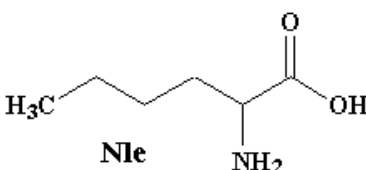
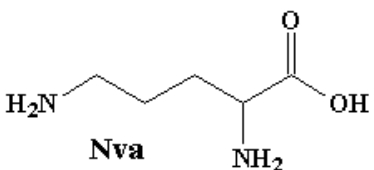


Surface Tension = 39.8 ± 3.0 dyne/cm
2-amino-3-methylbutanoic acid

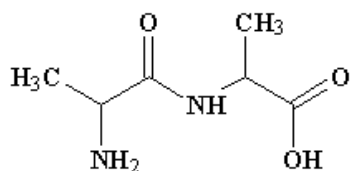


Surface Tension = 72.2 ± 3.0 dyne/cm
2-amino-3-hydroxypropanoic acid

Povrchové napětí aminokyselin (simulace v ACD ChemSketch 5,0)

 <p>Ala 2-aminopropanoic acid Surface Tension = 45.8 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Abu 2-aminobutanoic acid Surface Tension = 43.5 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Arg 2-amino-5-[[amino(imino)methyl]amino]pentanoic acid Surface Tension = 66.1 ± 7.0 dyne/cm</p>
 <p>Asn 2,4-diamino-4-oxobutanoic acid Surface Tension = 71.6 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Asp 2-aminosuccinic acid Surface Tension = 78.2 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Cys 2-amino-3-mercaptopropanoic acid Surface Tension = 58.9 ± 3.0 dyne/cm</p>
 <p>Glu 2-aminopentanedioic acid Surface Tension = 69.2 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>His 2-amino-3-(1H-imidazol-5-yl)propanoic acid Surface Tension = 79.6 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Gln 2,5-diamino-5-oxopentanoic acid Surface Tension = 64.5 ± 3.0 dyne/cm</p>
 <p>Gly aminoacetic acid Surface Tension = 54.4 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Hcy 2-amino-4-mercaptopropanoic acid Surface Tension = 54.3 ± 3.0 dyne/cm</p>	
 <p>Ile 2-amino-3-methylpentanoic acid Surface Tension = 39.0 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Leu 2-amino-4-methylpentanoic acid Surface Tension = 39.0 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Lys 2,6-diaminohexanoic acid Surface Tension = 51.5 ± 3.0 dyne/cm</p>
 <p>Met 2-amino-4-(methylthio)butanoic acid Surface Tension = 50.5 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Nle 2-aminohexanoic acid Surface Tension = 40.7 ± 3.0 dyne/cm</p>	 <p>Nva 2,5-diaminopentanoic acid Surface Tension = 54.5 ± 3.0 dyne/cm</p>

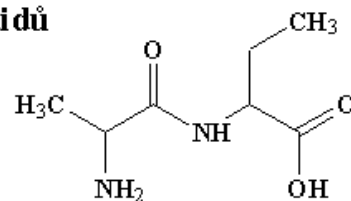
Povrchové napětí dipeptidů



Ala - Ala

2-[(2-aminopropionyl)amino]propanoic acid

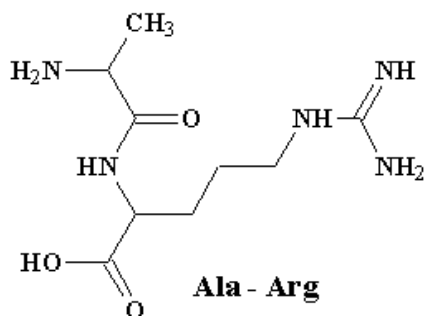
Surface Tension = 48.2 ± 3.0 dyne/cm



Ala - Abu

2-[(2-aminopropionyl)amino]butanoic acid

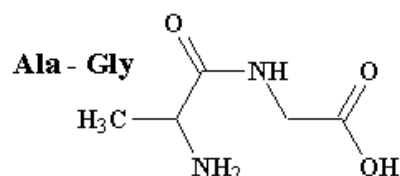
Surface Tension = 46.4 ± 3.0 dyne/cm



Ala - Arg

5-[[amino(imino)methyl]amino]-2-[(2-aminopropionyl)amino]pentanoic acid

Surface Tension = 62.0 ± 7.0 dyne/cm

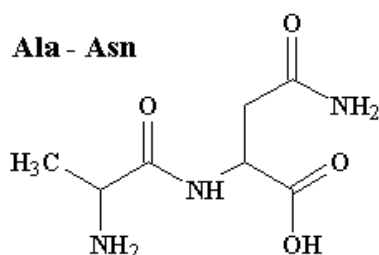


Ala - Gly

[(2-aminopropionyl)amino]acetic acid

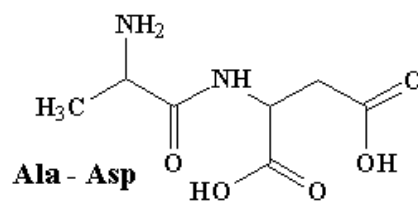
Surface Tension = 53.1 ± 3.0 dyne/cm

Ala - Asn



4-amino-2-[(2-aminopropionyl)amino]-4-oxobutanoic acid

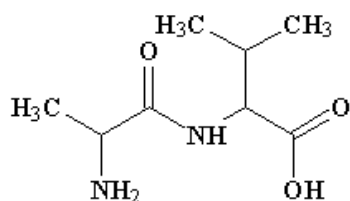
Surface Tension = 63.6 ± 3.0 dyne/cm



Ala - Asp

2-[(2-aminopropionyl)amino]succinic acid

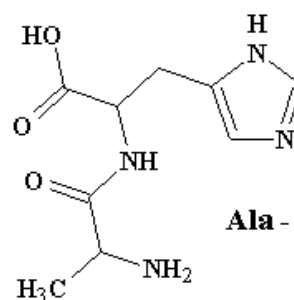
Surface Tension = 66.9 ± 3.0 dyne/cm



Ala - Val

2-[(2-aminopropionyl)amino]-3-methylbutanoic acid

Surface Tension = 43.5 ± 3.0 dyne/cm

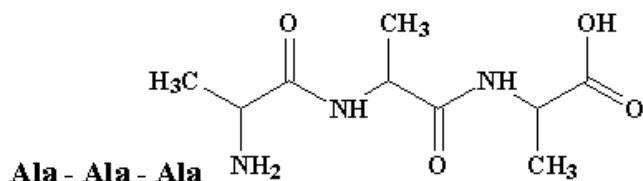


Ala - His

2-[(2-aminopropionyl)amino]-3-(1H-imidazol-5-yl)propanoic acid

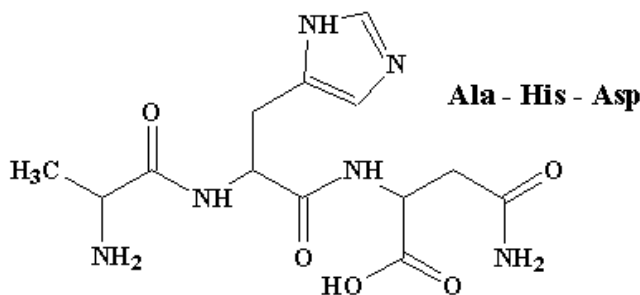
Surface Tension = 69.2 ± 3.0 dyne/cm

Povrchové napětí tripeptidů (simulace v ACD ChemSketch 5,0)



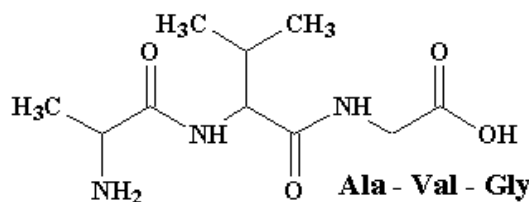
2-({2-[(2-aminopropionyl)amino]propionyl}amino)propanoic acid

Surface Tension = 49.3 ± 3.0 dyne/cm



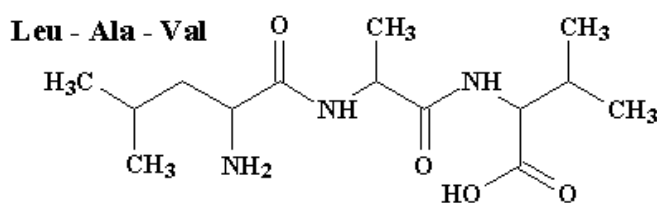
4-amino-2-{{2-[(2-aminopropionyl)amino]-3-(1H-imidazol-5-yl)propionyl}amino}-4-oxobutanoic acid

Surface Tension = 74.4 ± 3.0 dyne/cm



{{2-[(2-aminopropionyl)amino]-3-methylbutanoyl}amino)acetic acid

Surface Tension = 47.8 ± 3.0 dyne/cm



2-({2-[(2-amino-4-methylpentanoyl)amino]propionyl}amino)-3-methylbutanoic acid

Surface Tension = 42.3 ± 3.0 dyne/cm